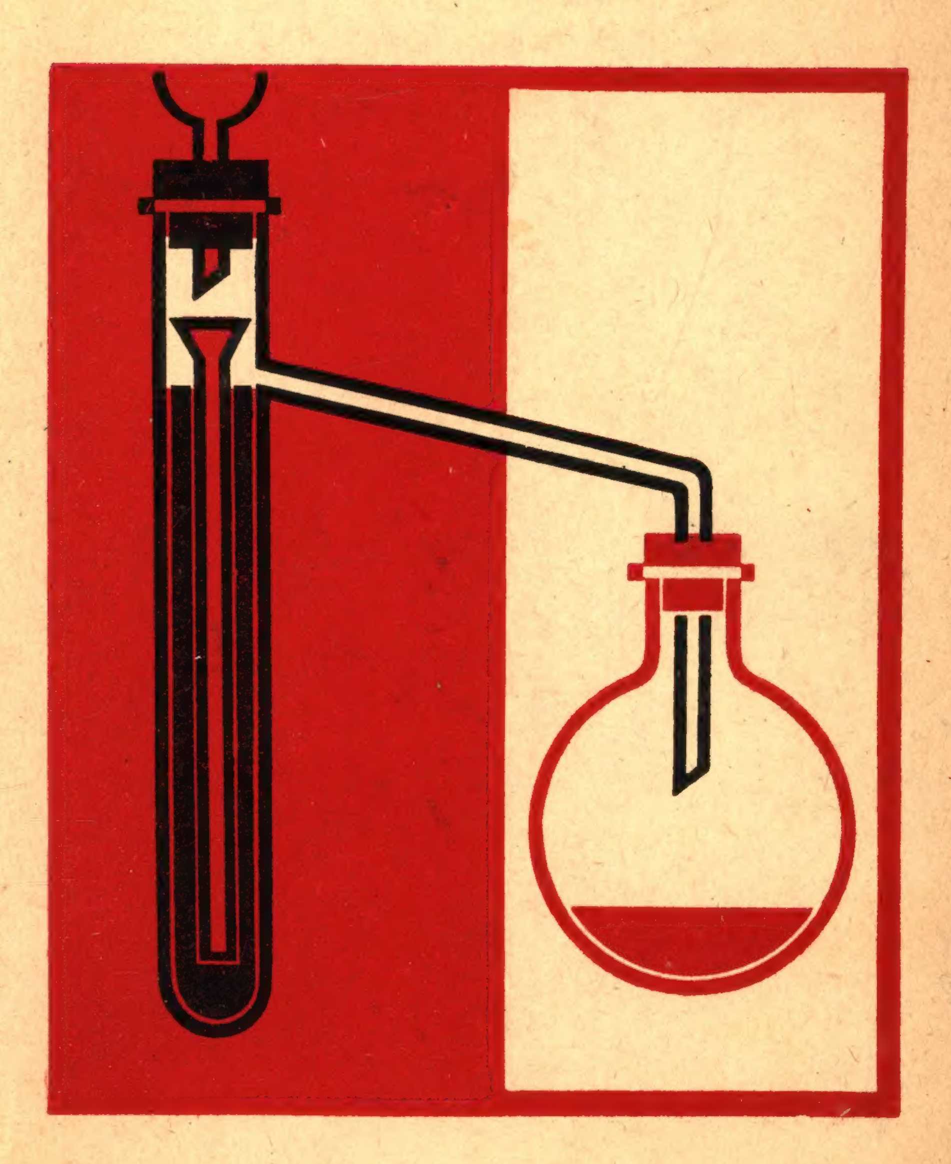
ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ



ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ

Рекомендовано Министерством просвещения СССР в качестве учебного пособия для студентов педагогических институтов

МОСКВА, «ПРОСВЕЩЕНИЕ», 1974

Практикум по органическому синтезу. Учеб. пособие
П 69 для студентов пед. ин-тов. М., «Просвещение», 1974.
240 с. с ил.

Практикум по органическому синтезу завершает образование студента в области органической химии. В пособии, кроме инструкции по технике безопасности и общих указаний по методам работы, даны прописи синтезов органических соединений, которые сгруппированы по темам с учетом современной теории органических реакций. В основу классификации положен, где это возможно, механизм органических реакций.

В конце каждого синтеза дается краткая характеристика полученного продукта с его основными физическими и химическими константами.

П $\frac{60602-537}{103(03)-74}$ 29—74 6П7.5

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие написано в соответствии с действующей программой по органическому синтезу на основе современной теории механизма органических реакций. Перед авторами стояла задача отбора необходимого материала по органическому синтезу применительно к программам педагогических институтов. В данное руководство включено также описание синтезов, впервые предлагаемых для учебной практики в лаборатории.

В начале книги приводятся общие указания по методам работы и основным приемам органического синтеза, а также рекомендации по технике безопасности, к которым студент должен обращаться постоянно в процессе выполнения работ. Затем следуют прописи синтезов органических соединений, классифицированных по механизмам химических реакций, лежащих в их основе. Методика синтезов проверена, для их осуществления необходимы несложная аппаратура и доступные реактивы. В прописях даются дополнительные указания по соблюдению правил по технике безопасности.

К каждой теме дана сводная таблица синтезов. Она позволит преподавателям подобрать такие синтезы, которые бы способствовали более полному ознакомлению студента с разнообразными приемами работы, и планировать работу каждого студента в процессе прохождения всего практикума. Синтезы сопровождаются рисунками соответствующих приборов. В конце прописей авторы приводят краткую характеристику полученного продукта с его физическими и химическими константами и качественные реакции на данное соединение.

В приложении приведены таблицы для справок и описание способов получения реактивов.

ОБЩИЕ МЕТОДЫ РАБОТЫ

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ И ОКАЗАНИЕ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

При работе в лаборатории органической химии необходимо соблюдать меры предосторожности, поскольку органические вещества в той или иной степени ядовиты, а многие из них, кроме того, огнеопасны и взрывоопасны. Техника безопасности при выполнении работы в химической лаборатории должна соблюдаться всеми работающими в лаборатории.

Существует ряд общих правил, выполнение которых обязательно, независимо от того, какой эксперимент выполняется.

1. Нельзя работать одному в лаборатории, так как при несчастном случае будет некому оказать помощь пострадавшему и ликвидировать последствия аварии.

2. Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать тишину, чистоту, порядок и правила техники безопасности, так как беспорядочность, поспешность в работе часто приводят к несчастным случаям с тяжелыми последствиями.

3. Приступать к работе можно только с разрешения руководителя. К моменту выполнения наиболее опасной и ответственной части работы руководитель должен быть поставлен об этом в известность.

4. Прежде чем начать эксперимент, необходимо узнать свойства всех используемых и синтезируемых веществ, обсудить с руководителем план и технику выполнения работы, а также схему прибора.

5. Каждый работающий должен знать, где находятся в лаборатории средства противопожарной защиты: ящик с просеянным песком и совком к нему, противопожарное одеяло (асбестовое, толстое войлочное), заряженные огнетушители, аптечка, содержащая все необходимое для оказания первой помощи, противогазы или респираторы.

6. Категорически запрещается в лаборатории курить, принимать пищу.

7. Нельзя пробовать химические вещества на вкус, запрещается втягивать ртом в пипетки любые растворы. Нюхать вещества можно, лишь осторожно направляя к себе пары или

газ легким движением руки, а не наклоняясь к сосуду и не вдыхая их полной грудью.

8. При проведении некоторых опытов надо пользоваться защитными масками и очками.

9. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без присмотра.

10. После окончания работы необходимо выключить газ, воду, электрические приборы.

ПРАВИЛА РАБОТЫ С КИСЛОТАМИ И ЩЕЛОЧАМИ

Минеральные кислоты (соляная, азотная, серная, фтороводородная), а также сильные органические кислоты (поли- и моногалоидкарбоновые кислоты) при попадании на кожу и слизистые оболочки вызывают химические ожоги. Попадание кислот в глаза может привести к поражению роговицы, что ведет к потере зрения. Едкие щелочи и их растворы, а также алкоголяты металлов, попадая на кожу и слизистые оболочки, вызывают тяжелые химические ожоги. Попадание в глаза щелочи почти всегда вызывает полную слепоту. Поэтому необходимо помнить правила работы с кислотами и щелочами.

1. Все работы с кислотами и щелочами проводить в защитных очках.

2. При переливании кислот и щелочей в меньшие сосуды через сифон и воронку необходимо пользоваться защитными очками, резиновыми перчатками, фартуком.

3. Категорически запрещается кислоты и щелочи затягивать ртом в сифоны и пипетки.

4. Разбавлять серную кислоту можно только в жаростойкой посуде приливанием кислоты к воде, а не наоборот, так как выделяется много тепла. Глаза должны быть защищены очками.

5. Растворять едкие щелочи следует только в защитных очках путем постепенного прибавления к воде небольших кусочков щелочи. Куски щелочи можно брать только щипцами.

6. Нельзя применять серную кислоту в вакуум-эксикаторах в качестве водопоглощающего средства, так как в случае взрыва эксикатора кислота может вызвать ожог.

7. Работа с плавиковой кислотой требует особой осторожности. Необходимо надеть резиновые перчатки, защитные очки или маску и все работы проводить только под тягой.

ПРАВИЛА РАБОТЫ С ОСОБО ОПАСНЫМИ И ТОКСИЧНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

При всех работах с особо опасными веществами (металлическим натрием и калием, взрывчатыми веществами, взрывчатыми смесями), при работе под уменьшенным давлением, при

работе с повышенным давлением обязательно надевать защитные очки или маску и снимать их только после завершения работы.

РАБОТА С БРОМОМ

1. Хранить бром можно только в толстостенных склянках с притертыми пробками. Склянки должны стоять в вытяжном шкафу в металлических ящиках с песком.

2. Бром при попадании на кожу вызывает трудно заживающие ожоги, действует на слизистые оболочки. Все работы с бромом можно проводить только в вытяжном шкафу с полуспущенными створками в резиновых перчатках, защитных очках или маске.

3. Переносить склянки с бромом можно лишь в банях или чашках с песком.

4. При проведении работы с добавлением брома из капельной воронки необходимо заранее проверить кран воронки на герметичность с помощью эфира. Затем удалить смазку с крана и смазать его фосфорной кислотой. На выступающий конец крана надеть резиновое колечко или привязать кран для того, чтобы препятствовать случайному выдергиванию его из корпуса воронки. В капельную воронку можно наливать сразу не более 10 *мл* брома.

РАБОТА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАТРИЕМ

При работе с металлическим натрием и калием необходимо соблюдать особую осторожность.

1. Не допускать соприкосновения их с водой и с галоидсодержащими соединениями.

2. Хранить металлический натрий можно в толстостенной стеклянной или жестяной таре под слоем обезвоженного керосина, высококипящего инертного углеводорода или трансформаторного масла. Банки с натрием должны быть помещены в металлическую баню или ящик с песком. Сверху банки закрываются пробкой и фарфоровой чашкой, выпуклой поверхностью кверху.

3. Брать металлический натрий только пинцетом, скальпелем или ножом.

4. Резать металлический натрий только на сухой белой (лучше фильтровальной) бумаге, поддерживая его пинцетом. Так как натрий покрыт пленкой, то перед работой его обрезают, а все обрезки собирают обратно в банку.

5. Все работы с натрием производят в защитных очках вдали от открытых водопроводных кранов, водоструйных насосов и других источников воды.

6. После окончания работы все остатки натрия необходимо тщательно собрать в банку, где хранится натрий. Фильтро-

вальную бумагу, на которой резали натрий, посуду, в которой проводили работу с натрием, заливают техническим этиловым или метиловым спиртом для уничтожения остатков натрия.

Ни в коем случае не выбрасывать остатки натрия в раковины и мусорные ящики.

7. Не рекомендуется работать с натрием в приборах с вертикальным водяным холодильником. Необходимо холодильники с помощью форштосса ставить наклонно, чтобы в случае плохой герметичности пробки избежать попадания в колбу капель воды, конденсирующихся на внешней поверхности холодильника.

8. Нельзя нагревать реакционные колбы с натрием на водяных банях. В этом случае пользуются воздушными и песчаными банями.

9. Нельзя пользоваться натрием для осушивания моно- и полигалоидных алкилов, карбонильных соединений, кислот, спиртов, нитросоединений.

10. Нельзя оставлять кусочки натрия в пустых колбах и склянках. Натрий, покрытый сверху белым налетом гидроксида и соды, легко спутать с хлоридом кальция и может произойти взрыв при наливании воды в склянку.

11. Все работы с цианидами, диметилсульфатом, хлорангидридами низших кислот, фосгеном, оксидом азота (IV) надо проводить только в вытяжном шкафу и в перчатках. Перед работой необходимо пройти инструктаж у руководителя.

12. При работе с фенолами, галоидонитросоединениями, непредельными карбонильными соединениями, непредельными кислотами, алифатическими галоидокислотами, гидразинами и другими необходимо работать в перчатках, защитных очках, так как многие из этих веществ вызывают раздражение и ожоги кожи и слизистых оболочек.

ПРАВИЛА РАБОТЫ С ОГНЕ- И ВЗРЫВООПАСНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Многие реактивы, применяемые в лаборатории, промежуточные продукты, образующиеся при реакциях, пары, газы, твердые вещества и жидкие продукты реакции являются горючими и легковоспламеняющимися веществами. Некоторые вещества взрывоопасны, а другие в смеси с воздухом дают взрывоопасные смеси.

1. Легковоспламеняющиеся вещества, как например эфир, петролейный эфир, ацетон, сероуглерод, бензол и другие, нельзя нагревать и упаривать в открытых сосудах на горелках и электроплитках. Нагревают легковоспламеняющиеся жидкости на предварительно нагретой водяной бане, в колбе, снабженной водяным холодильником, вдали от нагревательных приборов.

2. Отгонку легковоспламеняющихся веществ (эфир, петролейный эфир, ацетон, сероуглерод, бензол, спирт) можно проводить в приборе с водяным холодильником на водяной бане, нагретой вдали от места перегонки.

3. Перед разборкой приборов, в которых содержатся легковоспламеняющиеся вещества, следует потушить горелки, находящиеся поблизости.

4. Во избежание пожара от случайно брошенной спички не выливайте воспламеняющиеся вещества в канализацию, ведра и ящики для мусора.

5. Нельзя проводить перегонку досуха, так как многие вещества (диэтиловый эфир, диоксан) образуют взрывоопасные пероксиды, которые взрываются при нагревании и соприкосновении с воздухом.

Пары эфира тяжелее воздуха и опускаются вниз. В случае недостаточной работы холодильника в реакционной колбе или при слишком бурно протекающем процессе возможна утечка эфира. При наличии открытого огня вблизи прибора с эфиром это может вызвать взрыв и пожар.

6. При перегонке эфира и других воспламеняющихся веществ над металлическим натрием нельзя нагревать перегонную колбу на водяной бане. Перегонку следует вести на песчаной бане.

7. Органические растворители (диоксан, эфир и др.) перед использованием необходимо проверять на содержание в них пероксидов.

8. При работе с водородом следует помнить, что водород в смеси с воздухом образует взрывчатую смесь, поэтому:

а) необходимо проверять приборы, где идет работа с водородом, на герметичность;

б) после вытеснения воздуха из прибора током водорода надо проверить чистоту водорода. Водород, собранный в пробирку, должен при поджигании сгорать без хлопка;

в) нагревать прибор, заполненный водородом, можно только после проверки водорода на чистоту;

г) по окончании опыта прекратить нагревание и охладить прибор в токе водорода.

РАБОТА С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТЬЮ

1. Все приборы и аппараты, содержащие ртуть, должны быть помещены на подносы.

2. Запрещается держать ртуть в открытых сосудах.

3. Нельзя выливать ртуть в канализацию, ведра и т. д. Все отходы собираются в специальные толстостенные банки, закрытые пробкой [1].

---

[1] Разлитую ртуть собирают с помощью амальгамированной медной пластинки, а остатки заливают раствором хлорида железа (III) на двое суток.

ПРАВИЛА РАБОТЫ ПОД УМЕНЬШЕННЫМ ДАВЛЕНИЕМ

1. При работе с любыми стеклянными приборами, находящимися под вакуумом, обязательно надевать защитные очки или маски. Это относится к перегонкам в вакууме, откачиванию воздуха из вакуум-эксикаторов.

2. После перегонки в вакууме нельзя снимать очки до тех пор, пока прибор не остынет и не будет соединен с атмосферой. Спустя 3—5 *мин* (происходит выравнивание давления) можно снимать очки.

ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ ОЖОГАХ И ОТРАВЛЕНИЯХ

1. При термических ожогах немедленно сделать обильные примочки в месте ожога спиртовым раствором таннина, этиловым спиртом или раствором перманганата калия.

2. При ожогах кислотами сразу промыть обожженное место большим количеством воды, а затем 3-процентным раствором гидрокарбоната натрия.

3. При ожогах едкими щелочами хорошо и обильно промыть обожженное место проточной водой, а затем разбавленным раствором уксусной кислоты и опять водой.

4. При попадании кислоты или щелочи в глаза необходимо сразу же их промыть в течение 3—5 *мин* большим количеством воды, направляя нерезкую струю прямо в глаза, несмотря на неприятное ощущение от попадания воды. А затем промыть глаза в случае кислых реагентов раствором гидрокарбоната, а в случае щелочных — раствором борной кислоты. После этого немедленно обратиться к врачу.

5. При ожогах фенолом обработать пораженное место спиртом.

6. При ожогах бромом следует быстро смыть бром спиртом или разбавленным раствором щелочи, а потом спиртом. После этого пораженное место смазать мазью для ожогов. В случае вдыхания паров брома следует глубоко вдыхать пары спирта, а затем выпить молоко и выйти на свежий воздух.

7. Если на кожу попало разъедающее ее органическое вещество, нерастворимое в воде, то кожу необходимо быстро промыть большим количеством растворителя этого вещества.

8. После оказания первой помощи пострадавшего доставляют в медпункт.

ТУШЕНИЕ МЕСТНОГО ПОЖАРА И ГОРЯЩЕЙ ОДЕЖДЫ

1. При возникновении пожара немедленно отключить газ и электроприборы по всей лаборатории. Убрать все горючие вещества подальше от огня, тушить пламя с помощью огнетушителя, песком или используя противопожарное одеяло.

Не следует заливать пламя водой, ибо во многих случаях это приводит лишь к распространению пламени и расширению очага пожара.

2. Если на ком-нибудь загорелась одежда, нужно его быстро накрыть одеялом, пальто. Ни в коем случае пострадавшему нельзя бежать, так как это только усилит пламя.

Можно потушить на себе одежду обливанием водой или быстрым перекатыванием на полу.

АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

ЛАБОРАТОРНАЯ ПОСУДА И ПРИБОРЫ

В лабораториях обычно для работы используют стеклянную посуду. Стекло обладает многими преимуществами по сравнению с другими материалами. Так, посуда, изготовленная из стекла, устойчива к действию большинства химических реагентов (исключение составляет фтороводород, расплавленные щелочи и концентрированные растворы их). Посуда прозрачна, легко моется, легко поддается термической обработке.

Прибор собирают в соответствии с условиями реакции, а также свойствами исходных и конечных продуктов. Во всех случаях прибор должен быть хорошо установлен и закреплен в лапках штатива. Отдельные части прибора соединяют с помощью корковых и резиновых пробок или резиновых шлангов, а также при помощи стандартных (нормальных) шлифов. При сборке прибора необходимо следить за тем, чтобы все части прибора были собраны и закреплены без перекоса и напряжения.

Реакционные колбы заполняют не более чем на $^2/_3$ их объема. Отдельные части прибора должны быть плотно соединены друг с другом, чтобы препятствовать утечке летучих веществ из прибора. Нарушение этого условия может в некоторых случаях привести к пожарам и взрывам. Однако следует обращать особое внимание на то, чтобы при сборке прибора не была достигнута полная герметизация его. Внутренняя емкость прибора должна иметь сообщение с внешней атмосферой. В противном случае при нагревании прибора произойдет взрыв. Для защиты от влаги веществ, реагирующих под действием влаги, сообщение прибора, в котором находятся данные вещества, с атмосферой осуществляют посредством специальной трубки. Она наполнена прокаленным хлоридом кальция.

Пробки. Для соединения отдельных частей стеклянных приборов и для плотного закупоривания сосудов применяют корковые и резиновые пробки. Пробку надо хорошо подогнать, чтобы она прочно соединяла части прибора. В тех случаях,

когда на пробку могут действовать пары веществ, вызывающих набухание, растворение, затвердение резины (эфир, бензол, бром и др.), пользуются корковыми пробками. Корковую пробку подбирают так, чтобы диаметр ее был немного больше диаметра закрываемого отверстия. Для того чтобы пробка была более эластичной, ее обминают в пробкомялке. Затем вращательным движением пробку вставляют в отверстие сосуда. Отверстие в пробке просверливают с помощью металлического сверла. Выбранное сверло должно быть несколько меньшего диаметра, чем необходимое отверстие. Перед сверлением пробку ставят на широкую часть ее. Затем сверло устанавливают строго вертикально по отношению к поверхности пробки. Равномерно вращая сверло в одном направлении, постепенно высверливают отверстие в пробке. Сверло должно быть хорошо заточенным. В тех случаях, когда необходимо просверлить резиновую пробку, сверло смачивают глицерином. Это облегчает процесс сверления. Отверстие в пробке должно быть параллельно стенкам горла закрываемого сосуда. Если отверстие в пробке узкое, то его можно расширить с помощью круглого напильника.

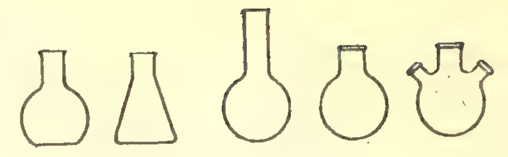


Рис. 1. Колбы плоскодонные и круглодонные

Колбы. При проведении эксперимента используют плоскодонные и круглодонные колбы (рис. 1). Плоскодонные колбы (круглые и конические) применяют в качестве приемников при перегонках, а также для приготовления и хранения растворов. Не следует применять плоскодонные колбы для работ, где проводят нагревание до высокой температуры, и при работе в вакууме. Круглодонные колбы используют для нагревания веществ.

Круглодонные колбы бывают различного вида: широкогорлые и узкогорлые, длинногорлые и короткогорлые, одно-, двух-, трех-, четырехгорлые. Круглодонные колбы, снабженные отводной трубкой (колба Вюрца), дефлегматорами (колба Фаворского), насадками (колба Кляйзена), широко применяются при различных видах перегонки (рис. 2).

Колбой для отсасывания под вакуумом служит склянка (колба) Бунзена (рис. 12).

Капельные и делительные воронки (рис. 3). Для приливания жидкости к реакционной смеси служат капельные воронки различной формы, снабженные длинной трубкой.

Делительные воронки изготовляют из толстого стекла, сливная трубка у них более короткая, чем у капельных воронок. Применяют такие воронки для разделения несмешивающихся жидкостей, а также для экстрагирования растворов.

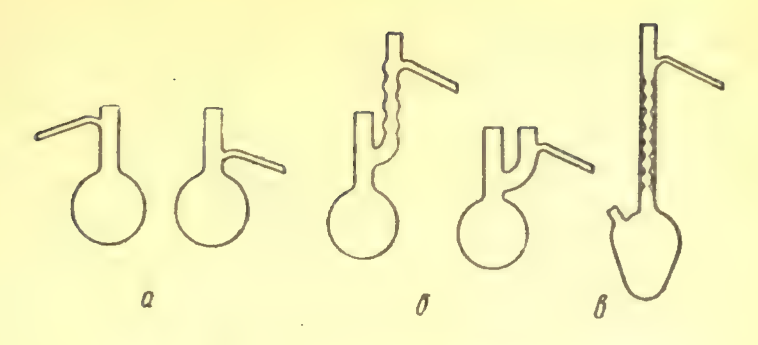


Рис. 2. Колбы для перегонки:
а — колбы Вюрца; *б* — колбы Кляйзена; *в* — колба Фаворского

Дефлегматоры (рис. 4) применяют при разгонке смесей жидкостей для достаточно полного разделения двух жидкостей. В дефлегматоре различными способами увеличивают внутреннюю поверхность трубки. Это увеличение поверхности может быть достигнуто за счет конических углублений в нем. Углубления расположены так, что внутри дефлегматора образуется как бы спираль, благодаря которой увеличивается путь прохождения паров. В качестве дефлегматора может служить колонка, наполненная стеклянными бусами или стеклянными колечками. Существуют и другие виды дефлегматоров. За счет охлаждения наружным воздухом часть паров перегоняемой жидкости конденсируется, причем конденсат (флегма) содержит преимущественно менее летучий компонент, а пары — более летучую составную часть смеси. При стекании вниз кон-

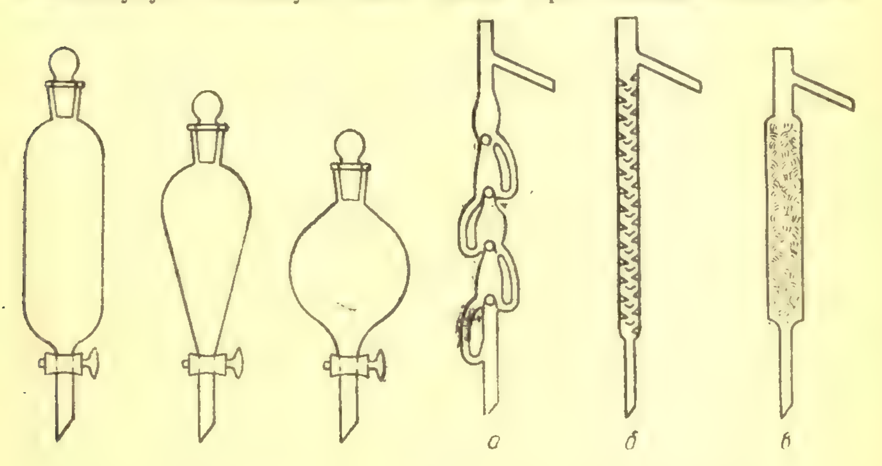


Рис. 3. Делительные и капельные воронки

Рис. 4. Дефлегматоры:
а — шариковый; *б* — елочный; *в* — с насадкой

денсат соприкасается с парами, поднимающимися вверх по дефлегматору, при этом происходит дополнительная конденсация высококипящего компонента и испарение легкокипящего.

Холодильники. Большинство органических реакций проводят при нагревании, а часто и при кипячении реагентов. Для того чтобы при этом не происходило испарения компонентов смеси, реакционные сосуды снабжают обратным холодильником. Обычно в лабораторной практике применяют стеклянные обратные (восходящие) холодильники, в которых пары конденсируются и возвращаются в реакционную смесь.

Простейшим обратным холодильником является воздушный холодильник, изготовленный из достаточно длинной стеклянной трубки. Такой холодильник можно применять для конденсации паров жидкостей, кипящих выше 150 °С. Для конденсации паров жидкостей, кипящих ниже 150 °С, используют обратные холодильники с водяным охлаждением различного типа (рис. 5). Наиболее часто используют холодильники Либиха (рис. 5, *б*) и шариковый (рис. 5, *в*), охлаждающая способность которого значительно выше за счет шаровидных выпуклостей на внутренней трубке. Широкое применение получил холодильник Димрота — с внутренним водяным охлаждением (рис. 5, *д*). Этот холодильник применяется для конденсации паров низкокипящих жидкостей. Ток воды во внешнем сосуде или спирали холодильников должен идти снизу вверх — навстречу стекающему конденсату.

При разгонке смеси жидкостей, отгонке растворителя, очистке вещества перегонкой отходящие пары жидкости конденсируют и конденсат отводят с помощью нисходящих холодильников. Для перегонки применяют прямые или нисходящие холодильники с воздушным или водяным охлаждением. В тех случаях, когда жидкость кипит выше 140 °С, отходящие пары конденсируют с помощью нисходящего воздушного холодильника (рис. 5, *а*). В качестве такого холодильника можно употребить внутреннюю трубку холодильника Либиха. При перегонке жидкостей с температурой кипения 140 °С следует применять нисходящие водяные холодильники. Наибольшее применение получил холодильник Либиха. В некоторых случаях при перегонке жидкостей может быть использован

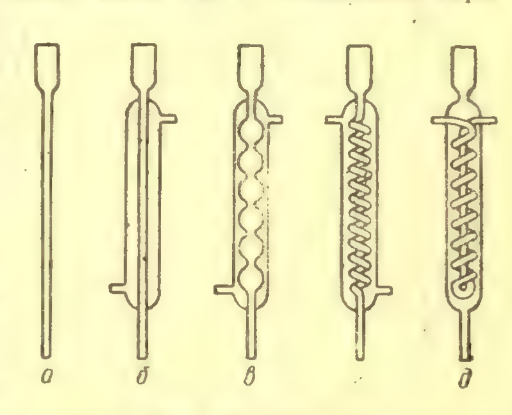


Рис. 5. Холодильники:
а — воздушный; *б* — Либиха; *в* — шариковый; *г* — змеевиковый; *д* — Димрота

змеевиковый холодильник (рис. 5, *г*), установленный вертикально. Как шариковый, так и змеевиковый холодильники нельзя употреблять в качестве наклонно поставленных нисходящих холодильников, так как при наклонном положении происходит накапливание конденсата в шариках или спирали змеевика.

Мешалки. Реакционные смеси чаще всего перемешивают с помощью стеклянных мешалок. Мешалки изготавливают из стеклянной палочки диаметром от 4 до 10 *мм*. В последнее время стали употреблять мешалки из полиэтилена и тефлона. Для сосудов с широким горлом можно использовать мешалки различных конструкций (рис. 6). Наиболее эффективны плоские мешалки или мешалки в форме винта и пропеллера. Для узкогорлых сосудов используют лопастные и пропеллерные мешалки, раскрывающиеся под действием центробежной силы. Для веществ, легко прилипающих к стенкам, применяют серпообразную мешалку, для плотно закрытых приборов перемешивание осуществляют с помощью магнитной мешалки.

Если перемешивание производят в открытом сосуде, то мешалку пропускают через пробку с отверстием, играющую роль направляющей втулки. Пробку закрепляют в лапке штатива. Мешалка должна совершенно свободно вращаться в пробке. Для закрытых сосудов можно пропустить мешалку через пробку со стеклянной трубкой, являющейся также направляющей трубкой. В случаях, когда необходимо, чтобы влажный воздух не попадал в прибор, на вал мешалки и направляющую трубку надевают вакуумную резиновую трубку, смазанную в месте прохождения оси мешалки силиконовой или другой смазкой. Однако применение резиновой трубки в качестве затвора не всегда удобно, так как резина может подвергаться воздействию многих веществ. Наиболее часто применяют жидкостные затворы, состоящие из двух частей (рис. 7). Нижняя часть затвора — чашка для жидкости — может быть припаяна к направляющей трубке или закреплена на ней пробкой. На ось мешалки при помощи пробки или резиновой трубки плотно надевается вторая часть затвора — цилиндр мень-

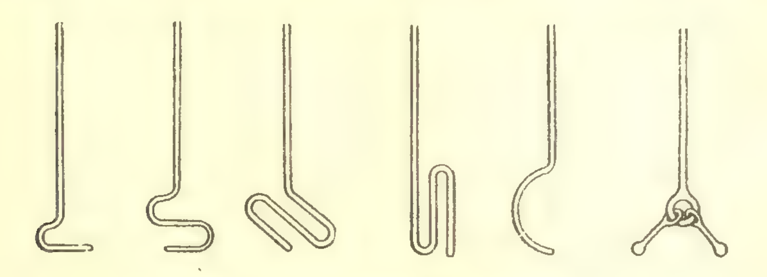


Рис. 6. Типы стеклянных мешалок

шего, чем чашка, размера. В качестве «запирающей» жидкости может быть использована ртуть, силиконовое масло, глицерин. Следует иметь в виду, чтобы применяемая жидкость не реагировала с компонентами реакционной смеси и не растворяла ее.

Бани. Нагревание реакционных сосудов, как правило, производят на различных банях. Теплопроводящей средой в них могут служить воздух, песок, вода, органические жидкости, расплавы солей, расплавы металлов. Выбор среды определяется свойствами исследуемого вещества и температурой, до которой необходимо его нагревать. Простейшей воздушной баней может служить металлическая банка, внутренняя поверхность и дно которой выложены асбестом. Также применяют и воронки Бабо, представляющие собой конусообразные металлические воронки. На внутренней стороне конуса укреплены продольные полоски асбеста. Нагревают воздушные бани на прямом пламени горелки. Преимуществом воздушных бань является то, что их можно нагревать почти до любой температуры. Однако вследствие малой теплопроводности воздуха такое нагревание неравномерно.

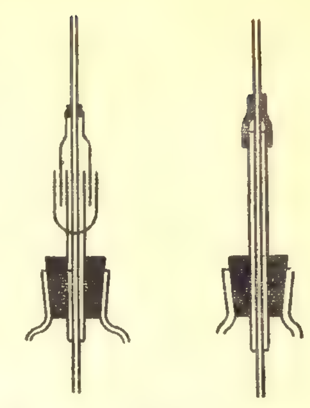


Рис. 7. Затворы для мешалок

Водяные бани обычно применяют при нагревании смесей до 100 °С. Вследствие их незначительной тепловой инерции можно точно регулировать температуру в них.

Песчаные бани обладают большей тепловой инерцией. Тонкопросеянным песком покрывают дно железной чашки. Затем помещают колбу и засыпают ее со всех сторон песком. Бани прогреваются неравномерно, поддерживать постоянную температуру трудно.

ПОСУДА НА СТАНДАРТНЫХ ШЛИФАХ

В настоящее время широко используется для работы стеклянная посуда, снабженная стандартными взаимозаменяющимися шлифами, которые обеспечивают герметичность прибора. При работе в приборах на шлифах исключается возможность загрязнения веществ сравнительно с работой в приборах на пробках, поскольку стекло устойчиво как к действию температуры, так и к действию различных реагентов. Шлифы бывают нескольких типов: конусообразные, плоские, шаровидные. Основная посуда изготовляется с конусообразными шлифами (рис. 8, 9), например: колбы плоскодонные и круглодонные, капельные и делительные воронки,

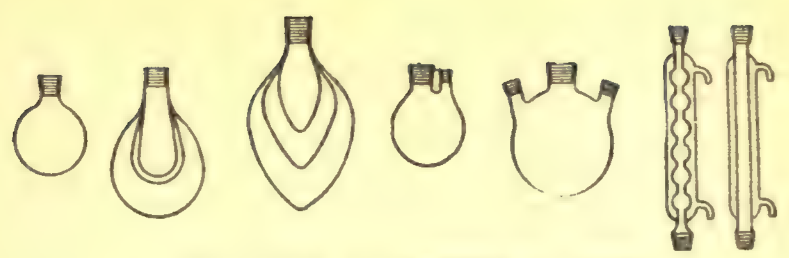


Рис. 8. Колбы и холодильники на шлифах



Рис. 9 Насадки, капельная воронка, алонж на шлифах

холодильники, алонжи и форштоссы, тройники, насадки, дефлегматоры, пробки, затворы, приемники для работ в вакууме, капилляры с пробкой, каплеуловители, осушительные хлоркальциевые трубки и др. Для соединения посуды с шлифами разных размеров применяют переходы. Работа в приборах на шлифах очень удобна, поскольку части в приборах даже во время работы могут быть заменены. Применение стандартных шлифов позволяет за короткое время собрать сложные приборы. При сборке прибора шлиф следует слегка смазать вакуумной смазкой или вазелином. Смазка должна быть нанесена лишь на среднюю часть шлифа и равномерным вращением обеих частей шлифа (муфты и керна) распределена по всему шлифу. Шлиф при этом должен выглядеть прозрачным. Краны и плоские шлифы (на эксикаторах) смазывают тоже вазелином, вакуумной смазкой и смазкой, приготовленной при сплавлении на водяной бане вазелина (16 мас. ч.), натурального каучука (8 мас. ч.), парафина (1 мас. ч.). Запекшийся или «заевший» шлиф открывают при постукивании по нему деревянным молотком и покачивании шлифа. Иногда необходимо прогреть муфту шлифа коптящим пламенем горелки, но так, чтобы керн при этом не нагрелся, а затем сразу постучать по шлифу деревянным молотком.

ПЕРЕМЕШИВАНИЕ

При проведении многих реакций необходимо перемешивать смесь. Перемешивание не только ускоряет протекание реакции, но в некоторых случаях обусловливает возможность ее прове-

дения. Это применительно к тем случаям, когда реакция проходит в среде двух или нескольких фаз (например, в смеси твердого вещества с жидкостью, двух несмешивающих жидкостей или жидкости и газа). Перемешивать два твердых вещества, применяемыми в лабораторных условиях способами не удается. Иногда для ускорения реакции применяют встряхивание. Это возможно тогда, когда не надо нагревать или охлаждать смеси, прибавлять твердые или жидкие вещества в процессе реакции и взаимодействие идет без выделения газов.

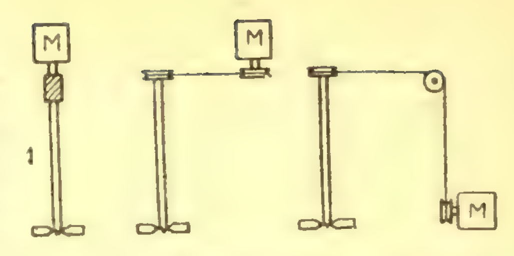


Рис. 10. Типы передач: М — мотор; 1 — мешалка

В гомогенной фазе хорошее перемешивание бывает важно, когда необходимо один из реагентов прибавлять к реакционной смеси постепенно и при этом распределять добавляемое вещество равномерно по всему объему.

Перемешивание смеси с помощью стеклянной палочки или мешалки возможно лишь в тех случаях, когда реакция проходит в открытых сосудах и достаточно быстро. Чаще же применяют механическое перемешивание с помощью стеклянной мешалки различной конструкции. Мешалка приводится в движение электрическим моторчиком (рис. 10). Мешалку соединяют толстостенным резиновым шлангом «встык» с валом мотора. Если мотор установлен горизонтально, то соединяют его вал с мешалкой посредством гибкого шланга. Мотор должен давать небольшое число оборотов, этого достигают с помощью реостата или автотрансформатора (ЛАТР). Большинство моторов, применяемых в лабораторной технике, взрывоопасны, поскольку всегда возможно его искрение и разогревание. Поэтому лучше мотор крепить с мешалкой посредством передач, избегая его нахождения над прибором (рис. 10).

НАГРЕВАНИЕ

Нагревание используют для ускорения большинства органических реакций, при выделении и очистке веществ, при определении физических констант веществ. Существуют различные способы нагревания. Непосредственное нагревание реакционных сосудов газовым пламенем горелки или электроплиткой может привести к местным перегревам, к частичному разложению веществ.

Нагревание горючих жидкостей с температурой кипения ниже 100 °С можно производить только на водяных банях.

При нагревании на водяной бане эфира, сероуглерода нельзя подогревать баню на каких-либо нагревательных приборах.

При нагревании растворов спирта, бензола водяную баню можно подогревать на электрических плитках, но вся нагреваемая поверхность плитки должна быть закрыта дном бани.

Жидкости с натрием нельзя нагревать на водяных банях.

Водяные бани накрывают специальными кольцами, чтобы препятствовать быстрому испарению воды из бани, а также «запотеванию» обратного холодильника, особенно если в нем ток холодной воды. Подбор диаметра отверстия кружка производят соответственно размерам нагреваемого сосуда.

Для нагревания жидкостей от 100 до 250 °С применяют масляные бани. В качестве сосуда для бани используют металлические кастрюли или чашки, наполненные минеральным, парафиновым или силиконовым маслом. Нагревание при высоких температурах следует проводить под тягой, так как такие масла часто начинают дымить. Кроме того, надо следить, чтобы в масляные бани не попала вода, иначе произойдет сильное вспенивание, разбрызгивание, что может привести к загоранию масла и попаданию нагретого масла на кожу. Баню можно накрыть двумя половинками асбеста, вырезанного по форме бани и прибора. Обратные водяные холодильники должны иметь около нижнего конца манжету из фильтровальной бумаги, чтобы капли воды не попали в масло. После окончания работы колбу вынимают из еще горячего масла и вытирают поверхность колбы кусочками фильтровальной бумаги. Во многих случаях с успехом применяют гликолевые и глицериновые бани, попадание воды в такие бани не вызывает вспенивания и разбрызгивания. Однако такие бани сильно дымят. Для нагревания веществ до высоких температур используют солевые бани, заполняемые смесью равных частей нитрата натрия и нитрата калия, с температурой плавления 219 °С. Для нагревания до температур выше 100 °С универсальное применение имеют металлические бани, где используют легкоплавкие сплавы Вуда и Розе. Сплав Вуда имеет состав: 4 мас. ч. висмута, 2 мас. ч. свинца, 1 мас. ч. олова и 1 мас. ч. кадмия. Температура плавления сплава 60,5° С. Сплав Розе: 2 мас. ч. висмута, 1 мас. ч. свинца, 1 мас. ч. олова. Температура плавления 94° С. Чтобы металл не прилипал к стенкам сосуда, необходимо последний предварительно закоптить в коптящем пламени горелки.

ОХЛАЖДЕНИЕ

При перегонке, экстракции, длительном кипячении реакционных смесей, а также и при других процессах необходимо охлаждать отходящие пары и газы. Для этого наиболее часто

применяют стеклянные холодильники, обратные и нисходящие (см. стр. 13).

При проведении многих органических реакций возникает необходимость и в охлаждении реакционных смесей, твердых и жидких веществ. Выбор охлаждающих средств определяется каждым конкретным случаем. Охлаждать сосуд можно погружением его в водяную баню или поливанием проточной водой, поместив сосуд в большую воронку. Для охлаждения до 0 °C используют лед, а ниже 0 °C — охладительные смеси. В таблице 1 приводятся составы некоторых охлаждающих смесей и температуры, достигаемые при употреблении этих смесей.

Таблица 1

Охлаждающие смеси со льдом

Формула вещества	Количество (в мас. ч.)		Температура (в °C)
	льда (снега)	вещества	
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	100	20	−2
KCl	100	30	−11
NH_4Cl	100	25	−15
$NaCl$	100	33	−21,3
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	70	100	−54,9
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	81	100	−40,3

При применении солевых охлаждающих смесей для достижения указанных в таблице температур соли должны быть хорошо растерты, смесь перемешана.

Температуру ниже −60 °C можно получить, используя твердую углекислоту. Однако одна твердая углекислота не применяется, так как она плохо проводит теплоту и нельзя добиться хорошего контакта с охлаждаемым сосудом. Используют ее в смеси с органическими растворителями, при применении которых достигается различная температура.

Твердую углекислоту берут щипцами (вызывает ожоги), хорошо измельчают и постепенно присыпают в баню с выбранным для смеси растворителем. При этом происходит бурное выделение углекислого газа с вспениванием смеси. Для достижения низкой температуры необходимо постоянно поддерживать избыток твердой углекислоты. Чтобы по возможности дольше сохранить эту температуру, надо теплоизолировать сосуд со смесью войлоком или асбестом.

Таблица 2

Жидкости, используемые для охлаждающих смесей с твердой углекислотой

Жидкость	Температура (в °C)
Эфир	−90
Ацетон . . .	−86
Этанол	−75

В некоторых случаях охлаждение до очень низких температур производят за счет испарения сжиженных газов. Это относится к испарению таких сжиженных газов, как аммиак (−30 °C), воздух (−180 °C), азот (−196 °C). При работе с сжиженными газами применяют сосуды Дьюара, имеющие двойные стенки. Воздух между стенками сосуда эвакуирован, что уменьшает теплопро-

водность. Стенки сосудов Дьюара обычно серебрят, что также улучшает теплоизоляцию. Во избежание взрыва сосуда Дьюара его обматывают асбестовым шнуром или помещают в чехол из плотной ткани, проволочной сетки, пенопласта и др. С сосудом Дьюара надо обращаться осторожно, особенно непрочен верхний край сосуда.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

ФИЛЬТРОВАНИЕ ПРИ ОБЫЧНОМ ДАВЛЕНИИ

Для отделения твердой фазы от жидкой можно использовать несколько приемов. Если твердая фаза в исходной смеси легко осаждается, то можно использовать сливание жидкости с осадка (декантация). Однако в этом случае полного разделения не достигается, поэтому применяют фильтрование или центрифугирование. Если осадок мелкодисперсен, обладает коллоидными свойствами, то для отделения его также используют центрифугирование. Осадок предварительно превращают в более грубодисперсные частицы нагреванием или кипячением смеси, а иногда прибавлением электролитов. Происходит коагуляция. В тех случаях, когда при фильтровании осадок забивает фильтр, в раствор добавляют некоторые вспомогательные материалы (инфузорная земля, асбест, бумажная масса). Однако при этой операции загрязняется твердая фаза и может быть использован только фильтрат. Поэтому чаще применяют фильтрование с отсасыванием жидкостей от осадка. Для фильтрования применяют сложенный круглый бумажный фильтр, плотно прилегающий к стенкам воронки. Обычный круглый фильтр складывают пополам, затем вчетверо. Полученный таким образом фильтр вкладывают в воронку и расправляют его там так, чтобы фильтр принял форму воронки. Фильтр следует подбирать такой величины, чтобы он

Рис. 11. Приготовление фильтров

немного не доходил до краев воронки. Перед фильтрованием фильтр смачивают фильтруемой жидкостью или чистым растворителем. Во время фильтрования уровень жидкости должен быть ниже краев фильтра. Для более быстрого фильтрования в некоторых случаях используют складчатые фильтры (рис. 11). Эти фильтры изготавливают также из круглого

фильтра, складывая его сначала вдвое, потом вчетверо. Затем четвертушки разгибают и делают сгибы веером на фильтре, сложенном вдвое, каждую четвертушку сгибают вчетверо. После такой операции фильтр раскрывают, и на нем оказывается шестнадцать сгибов. При фильтровании горячих растворов используют обогрев воронки специальной электрической плиткой — «воронкой для горячего фильтрования» — или употребляют воронки с внутренним водяным нагревом.

ФИЛЬТРОВАНИЕ ПРИ УМЕНЬШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Часто для отделения твердой фазы смеси от жидкой используют фильтрование при уменьшенном давлении — отсасывание. При этом скорость отсасывания пропорциональна разности давлений по обе стороны фильтра. Прибором для отсасывания служит воронка и специальная толстостенная колба (склянка Бунзена), которую присоединяют к водоструйному насосу.

В качестве воронок могут быть использованы, например, фарфоровые воронки с впаянным дырчатым дном — воронки Бюхнера или воронки с впаянным пористым стеклянным фильтром, воронки со стеклянным «гвоздиком», вставленные на резиновой пробке или шлифе в склянку Бунзена. На дно воронки Бюхнера кладется круглый фильтр, диаметр которого немного меньше диаметра дна воронки, но все отверстия в воронке должны быть при этом закрыты фильтром. Чтобы фильтр плотно прилегал к воронке, его смачивают несколькими каплями воды (если это допустимо) или подходящего растворителя, а затем присасывают к дну, подключив прибор для отсасывания к водоструйному насосу.

В тех случаях, когда бумажный фильтр подвергается воздействию фильтруемой смеси, применяют для фильтрования воронки с впаянной пористой пластинкой. Впаянная пластинка в воронке различается по номерам в зависимости от степени пористости: крупнопористая — № 1, среднепористая — № 2 и № 3, мелкопористая — № 4. Воронку с впаянным дном выбирают в зависимости от дисперсности веществ. Для веществ с крупными кристаллами применяются воронки с меньшим номером.

Для фильтрования с отсасыванием малых количеств веществ можно использовать коническую воронку со вставленным в нее стеклянным «гвоздиком»[1], покрытым кружком фильт-

---

[1] Стеклянный «гвоздик» можно сделать самому из обычной стеклянной палочки. Ее нагревают в пламени паяльной горелки докрасна, а затем быстро ставят палочку вертикально на раскаленный конец и надавливают вниз по оси палки. Происходит расплющивание нагретого конца и получается шляпка «гвоздика».

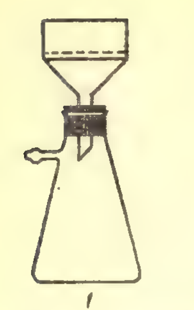
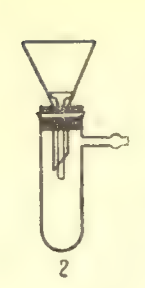



Рис. 12. Приборы для отсасывания

1 — колба Бунзена с воронкой Бюхнера; *2* — пробирка с отводом и воронка с гвоздиком

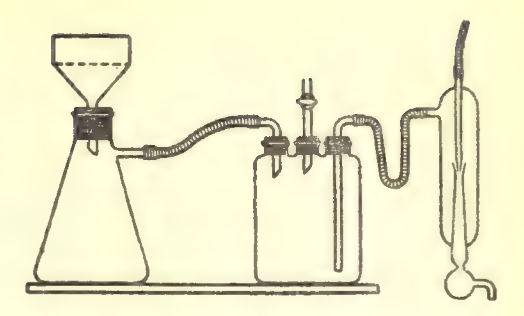


Рис. 13. Прибор для фильтрования под уменьшенным давлением

ровальной бумаги по диаметру несколько большим, чем «гвоздик». Воронку вставляют на резиновой пробке в пробирку с отводом («пальчик»). По краю фильтра делают небольшие надрезы и, смочив фильтр растворителем, присасывают его к «гвоздику» с помощью насоса. В особых случаях вместо фильтровальной бумаги используют асбест, обычную и стеклянную вату и другие материалы.

В качестве приемников при фильтровании под уменьшенным давлением применяют колбы Бунзена, пробирки с отводом (рис. 12) и даже круглодонные колбы с отводом — колбы Вюрца. Воронку вставляют в колбу на резиновой пробке. Колбу для отсасывания соединяют толстостенным вакуумным каучуком с водоструйным насосом. Между колбой и насосом помещают предохранительную склянку (рис. 13).

ЭКСТРАКЦИЯ

Под экстракцией или извлечением понимают процесс перехода вещества из одной фазы в другую. Этот процесс основан на различной растворимости веществ в двух несмешивающихся жидкостях.

Экстракция жидкостей. Наибольшее применение имеет экстракция вещества из водного раствора каким-либо органическим растворителем. Этот процесс наиболее эффективен, если вещество в органическом растворителе растворяется значительно лучше, чем в воде. Распределение вещества между двумя жидкими фазами подчиняется закону Нернста:

$$\frac{c_A}{c_B} = k,$$

где c_A — концентрация растворенного вещества в одной фазе, c_B — концентрация растворенного вещества во второй фазе.

Из формулы видно, что отношение концентраций растворенного вещества в двух несмешивающихся жидких фазах, находящихся в равновесии, является постоянной величиной при данной температуре. Это отношение концентраций называется коэффициентом распределения. При экстракции из водных растворов наиболее часто применяют диэтиловый эфир, бензол, хлороформ, дихлорэтан, четыреххлористый углерод, петролейный эфир, этилацетат и др. При выборе растворителя для экстракции следует учитывать ряд факторов: а) растворитель должен мало растворяться в другой фазе; б) растворимость в нем извлекаемого вещества должна быть значительно выше, чем в экстрагируемом растворе; в) растворитель должен легко удаляться (при достаточно низкой температуре) при выделении чистого вещества. Целесообразнее экстрагировать раствор несколько раз небольшими порциями растворителя.

В тех случаях, когда экстрагируемое вещество обладает относительно высокой растворимостью в экстрагируемой фазе (особенно в воде), применяют метод высаливания. Для этого к раствору добавляют сухие соли, обладающие высокой растворимостью в воде (хлорид натрия, сульфат натрия, сульфат аммония, поташ и др.). При этом меняется плотность раствора и экстракция облегчается.

Нередко при экстрагировании водных растворов наблюдается образование стойких эмульсий. Для их уничтожения насыщают раствор неорганической солью, прибавляют несколько капель спирта или несколько капель кислоты или просто оставляют смесь на некоторое время для расслаивания.

Экстрагирование вещества проводят в делительной воронке. Предварительно необходимо смазать кран и пробку делительной воронки смазкой и убедиться в герметичности их. В делительную воронку наливают раствор и экстрагирующий растворитель, причем общее количество жидкости не должно превышать $^3/_4$ объема воронки, а объем растворителя должен составлять $^1/_5$ часть от объема раствора. Воронку закрывают пробкой и, придерживая одной рукой пробку, а другой кран, осторожно встряхивают воронку, держа ее в горизонтальном положении. Затем воронку поворачивают пробкой вниз и открывают кран для выравнивания избыточного давления, возникающего в результате испарения эфира. Затем воронку опять встряхивают в горизонтальном положении. Осторожное встряхивание и выравнивание давления производят до тех пор, пока воздушное пространство над жидкостью не насыщается парами растворителя. В этом случае при открывании крана не будет характерного шипения. После этого встряхивание проводят еще несколько раз. По окончании встряхивания воронку закрепляют в штативе при помощи лапки и кольца. Дав смеси расслоиться, слои разделяют, спуская нижний слой в колбочку через кран, а верхний — через верхнее

отверстие воронки. Экстракцию повторяют до тех пор, пока вещество перестанет переходить в растворитель, в чем можно убедиться, испаряя каплю экстракта на часовом стекле. В том случае, когда трудно определить, какой из слоев водный, каплю каждого из слоев приливают в пробирки с водой и определяют, в какой пробирке происходит смешивание. В случае окрашенных растворов экстрагирование проводят до тех пор, пока не прекратится окрашивание растворителя.

При работе с сильнокислыми, щелочными или раздражающими растворами следует надевать защитные очки.

Необходимо помнить, что при добавлении к кислому раствору раствора карбоната натрия выделяется оксид углерода (IV), что приводит к повышению давления в воронке. При встряхивании может выбить пробку. Повышенное давление следует снижать осторожно, открыв кран воронки.

Экстрагирование жидкостей в экстракторах. Если вещество достаточно хорошо растворимо в воде, то для извлечения его надо применять большое количество растворителя, что затрудняет работу. В таких случаях используют специальные приборы — жидкостные экстракторы непрерывного действия, с помощью которых можно достаточно полно извлечь вещество малым объемом растворителя.

Для экстрагирования применяют органические вещества с плотностью как меньшей, чем у воды (эфир, бензол, петролейный эфир), так и большей, чем у воды (хлороформ, хлористый метилен, четыреххлористый углерод). В зависимости от того, легче ли растворитель или тяжелее экстрагируемого раствора, применяют экстракторы различной конструкции.

При экстракции жидкости более легким растворителем (эфир, бензол) целесообразно применять жидкостные экстракторы. Простейший такой экстрактор состоит из колбы Вюрца с высоко впаянным отводом, согнутым на конце и соединенным посредством пробки с круглодонной колбой. В колбу Вюрца вставляется воронка на длинной трубке, конец которой изогнут. Колба снабжается обратным холодильником. В круглодонную колбу помещают кипятильники и растворитель, а в колбу Вюрца — экстрагируемый раствор. Круглодонную колбу нагревают на водяной бане или электроплитке. Растворитель испаряется, конденсируется в холодильнике и капает в воронку (воронку помещают под носиком холодильника). Растворитель барботирует в виде мелких капель сквозь водный слой, извлекая при этом органическое вещество и собираясь на поверхности воды. По мере накопления растворителя последний перетекает обратно в круглодонную колбу (рис. 14). По такому же принципу построены и другие жидкостные экстракторы (перфораторы) (рис. 14).

При экстрагировании водного раствора тяжелыми растворителями (хлороформ, четыреххлористый углерод) раствори-

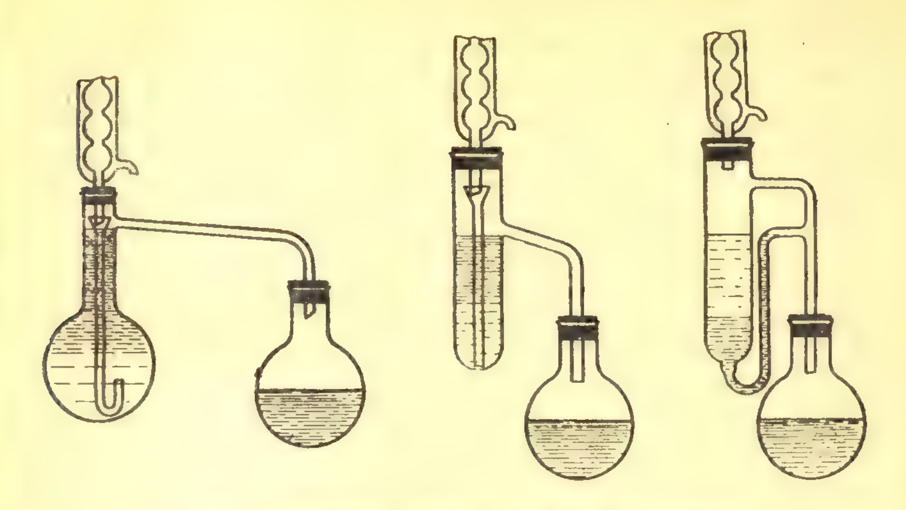


Рис. 14. Приборы для экстрагирования жидкостей

тель, конденсируясь в холодильнике, капает в раствор и, проходя через раствор и экстрагируя его, оседает по каплям на дно.

Экстракция твердых веществ. Если твердое вещество нагревают с растворителем в колбе с обратным холодильником, а затем раствор фильтруют в горячем состоянии или декантируют его, то при этом происходит извлечение вещества растворителем. Однако такая однократная экстракция в большинстве случаев бывает недостаточной. Для более полного извлечения вещества экстракцию повторяют несколько раз. Удобнее и эффективнее применять специальные экстракторы непрерывного действия, так называемые аппараты Сокслета (рис. 15). К колбе, частично заполненной растворителем и кипятильниками, присоединяют специальную насадку с обратным холодильником. Внутрь насадки помещают гильзу из фильтровальной бумаги, наполненную твердым веществом. Гильза должна быть плотно упакована с обоих концов, чтобы избежать вымывания веществ.

Растворитель в колбе нагревается до кипения, постепенно конденсируясь в насадке, наполняет ее до уровня боковой сифонной трубки, и жидкость сливается в колбу. Экстрагирование происходит непрерывно.

Прибор может быть собран как на шлифах, так и на пробках.

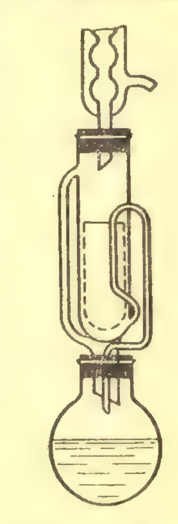


Рис. 15. Прибор Сокслета

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Очистка вещества путем кристаллизации основана на различной растворимости вещества и загрязняющих его примесей в данном растворителе. Растворимость данного вещества должна резко меняться в зависимости от температуры. Растворитель не должен растворять примеси (тогда их можно отфильтровывать) или, наоборот, должен их растворять значительно лучше, чем основное вещество, тогда они останутся в растворе. Выбор растворителя зависит от химических свойств очищаемого вещества (прежде всего растворитель должен быть индиферентным по отношению к нему). Часто пользуются при выборе растворителя старым правилом «подобное растворяется в подобном». Это значит, что вещества хорошо растворимы в растворителях, химическое строение которых сходно со строением молекул очищаемого вещества. Соединения одного класса взаимно растворимы, например высшие спирты растворяются в низших. Вещества ионной структуры хорошо растворяются в полярных растворителях с большой диэлектрической постоянной, в таких, как вода, спирт. Полярные соединения лучше растворяются в полярных растворителях (воде, спиртах, кетонах, сложных эфирах, кислотах) и значительно хуже растворимы в неполярных растворителях (бензоле, четыреххлористом углероде и др.). При перекристаллизации неизвестного вещества следует провести предварительные опыты с малым количеством вещества по подбору подходящего растворителя.

При подборе растворителя следует обращать внимание на то, чтобы температура кипения растворителя была ниже температуры плавления вещества на 10—15 °С, иначе вещество может выделиться в виде масла. Если при перекристаллизации образовалось масло, то его кристаллизацию можно вызвать трением стеклянной палочки о стенки сосуда при сильном охлаждении смеси. Внесение нескольких кристалликов очищенного вещества в масло и последующее растворение его также вызывает кристаллизацию. Однако следует отметить, что при кристаллизации образовавшегося масла очищаемое вещество оказывается в значительной степени загрязненным за счет адсорбции примесей. Если очищаемое вещество хорошо растворяется в одном растворителе, но не кристаллизуется из него при охлаждении, а в другом растворяется очень плохо, то следует пробовать кристаллизовать вещество из смеси этих растворителей. Вещество растворяют в первом растворителе при нагревании, а затем к горячему раствору прибавляют второй до тех пор, пока не появится муть. Затем эту смесь опять нагревают до исчезновения мути и оставляют охлаждаться. При охлаждении выделяется чистое вещество, которое отфильтровывают. Часто смеси растворителей готовят из

спирта и воды, этилового спирта и бензола, бензола и петролейного эфира, ледяной уксусной кислоты и воды, этилового спирта и эфира, ацетона и воды, ацетона и петролейного эфира и др.

Из-за адсорбции примесей при кристаллизации иногда получаются окрашенные вещества. Эти примеси могут быть извлечены из раствора до кристаллизации при помощи различных адсорбентов. Так, вещества, растворенные в полярных растворителях, можно очистить от примесей при кипячении с активированным углем, который добавляется к раствору в измельченном виде в количестве $^1/_{20}$—$^1/_{50}$ от массы вещества. Смесь кипятят некоторое время, обычно 10—60 *мин*, до обесцвечивания, после чего фильтруют в горячем состоянии. Если раствор полностью не обесцветился, то обработку углем проводят еще раз.

Нельзя добавлять порошок активированного угля к нагретому раствору, так как это вызовет бурное вскипание жидкости, что может привести к выбросу ее.

Растворы в неионизированных, неполярных растворителях (бензол, гексан, четыреххлористый углерод, хлороформ) можно очистить от примесей безводным оксидом алюминия. Для этого раствор фильтруют через слой оксида алюминия, помещенного в воронке Бюхнера. Для уменьшения потерь вещества за счет его частичной адсорбции на адсорбенте последний следует промывать небольшим количеством нагретого чистого растворителя.

Перекристаллизация веществ из органических растворителей. В колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой (рис. 16), помещают очищаемое вещество, кипятильники и растворитель в таком количестве, чтобы он лишь слегка покрывал вещество. Если при кипячении раствора вещество полностью не растворяется, то через капельную воронку приливают еще некоторое количество растворителя. Затем кипящий раствор быстро профильтровывают через складчатый фильтр, помещенный в воронку, нагретую с помощью воронки для горячего фильтрования. Выделившиеся кристаллы переносят вместе с фильтром обратно в колбу, вновь растворяют в чистом раст-

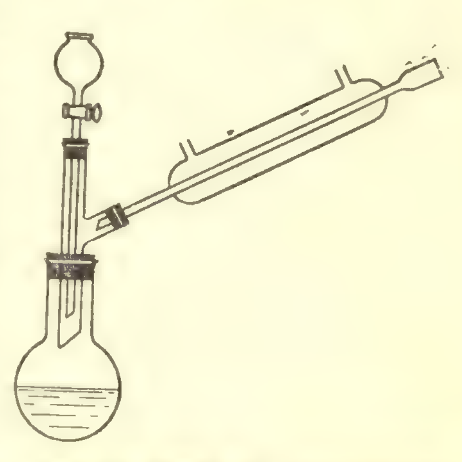


Рис. 16. Прибор для перекристаллизации веществ

ворителе и фильтруют, как описано выше. Фильтрат охлаждают в холодной воде или во льду, выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и отжимают стеклянной пробкой.

При кристаллизации из легковоспламеняющихся растворителей колбу снабжают обратным холодильником. Все горелки, находящиеся поблизости, удаляют. Плитки с открытым обогревом выключают. Для работы можно применять лишь электрические плитки с закрытым обогревом и нагретые водяные бани.

Затем вещество высушивают. Выбор условий высушивания вещества определяется его природой. Сушить вещества можно на воздухе, между листами фильтровальной бумаги, в сушильном шкафу, при повышенной температуре, в эксикаторе и вакуум-эксикаторе над осушителем, в приборе для высушивания в вакууме — «пистолете» при повышенной температуре.

Определяют чистоту полученного вещества по температуре плавления. В случае заниженной температуры плавления кристаллизацию повторяют еще раз.

Перекристаллизация полумикроколичеств вещества. В плоскодонную коническую колбу на 50—100 *мл* помещают без пробки небольшую коническую воронку так, чтобы ее конец был не длиннее горла колбы, и наливают 3—5 *мл* выбранного для перекристаллизации растворителя. В воронку кладут складчатый фильтр, колбу закрепляют в лапке штатива и помещают в горячую водяную баню. В другой колбе, снабженной холодильником, растворяют вещество в выбранном кипящем растворителе. А затем этот кипящий раствор очищаемого вещества выливают маленькими порциями на фильтр. Носик и низ воронки омываются парами кипящего растворителя, вследствие чего не происходит осаждение на них кристаллизуемого вещества. Если же на фильтре все-таки выпадает осадок вещества, то его следует смыть небольшим количеством кипящего растворителя. Затем колбу охлаждают, а выпавший осадок отфильтровывают с отсасыванием на воронке с «гвоздиком».

Перекристаллизация полумикроколичеств с применением ампулы. Из легкоплавкой пробирки делают ампулу диаметром 10—12 *мм* и длиной 70—80 *мм*. Оттянутый конец ампулы должен иметь диаметр 2—3 *мм* и длину 80—100 *мм* и согнут дугообразно под углом 45—60°. Конец ампулы закрывают маленьким кусочком ваты, а выступающий наружу остаток ваты обрезают ножницами. В пробирку объемом 10 *мл* помещают 0,1 *г* вещества, закрывают пробкой со вставленной в нее трубкой длиной 300—500 *мм*, служащей воздушным холодильником, и растворяют вещество в подходящем растворителе при нагревании на закрытой электроплитке. Ампулу с ватным тампоном осторожно нагревают и помещают открытым узким концом в пробирку с 1—2 *мл* избранного для перекристаллизации ра-

створителя. Когда по мере охлаждения в ампулу затянется 0,5—0,7 *мл* растворителя, ее опять нагревают до кипения растворителя, при этом вытесняется воздух из ампулы. При опускании конца ампулы в нагретый раствор перекристаллизовываемого вещества происходит засасывание раствора по мере охлаждения ампулы (рис. 17). Можно ускорить засасывание жидкости в ампулу, охлаждая ее холодной водой. В случае необходимости раствор вещества можно предварительно обесцветить кипячением с активированным углем, а затем уже производить засасывание его в ампулу. После охлаждения отламывают оттянутый конец ампулы, и кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на микроворонке с «гвоздиком».

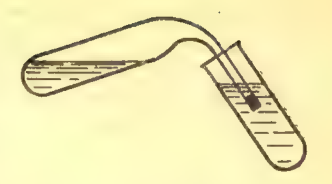


Рис. 17. Перекристаллизация в ампуле

ВОЗГОНКА (СУБЛИМАЦИЯ)

Возгонкой (сублимацией) называют процесс, при котором при нагревании твердое вещество, минуя жидкое состояние, сразу переходит в газообразное состояние, а пары при охлаждении образуют твердое вещество. Возгонке подвергаются лишь те вещества, у которых упругость пара в твердом состоянии достаточно высока при температурах ниже их температуры плавления. Точкой возгонки считают ту температуру, при которой упругость пара твердого вещества равна внешнему давлению. Обычно сублимацию проводят при температурах ниже точки возгонки. Вещества, не возгоняющиеся при атмосферном давлении или возгоняющиеся очень медленно, часто возгоняются под уменьшенным давлением. В процессе сублимации нагревание производят осторожно, так как небольшое перегревание может привести к разложению вещества.

Возгонку можно проводить в фарфоровой чашке, накрытой конической воронкой несколько меньшего диаметра, чем чашка (рис. 18). Носик воронки закрывают ватой, а воронку закрепляют в лапке штатива и охлаждают листочками фильтровальной бумаги, смоченными в холодной воде. Чтобы сумблимат не попадал обратно в чашку, ее покрывают круглым бумажным фильтром, в котором сделаны достаточно большие отверстия. Пламя горелки должно отстоять от дна чашки на 3—5 *см*. Возгонка должна происходить медленно. Налет вещества должен появиться только через 15—20 *мин*. В противном случае происходит сильное обуг-

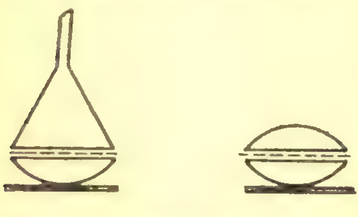


Рис. 18. Приборы для возгонки

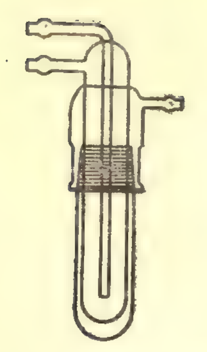


Рис. 19. Прибор для возгонки в вакууме

ливание вещества. После окончания сублимации прибор оставляют охлаждаться до комнатной температуры, а затем уже раскрывают его. При возгонке небольшого количества вещества его помещают на часовое стекло. Накрывают кружком фильтровальной бумаги с отверстиями и сверху накрывают другим часовым стеклом выпуклой стороной вверх. Осторожно нагревают маленьким пламенем горелки (рис. 18).

В некоторых случаях применяется возгонка вещества в вакууме. Прибор может быть сделан из вставленных друг в друга пробирок разного диаметра с отводами. Пробирка меньшего диаметра служит в качестве холодильника, причем охлаждающая поверхность должна быть незначительно удалена от поверхности вещества. При пользовании прибором на шлифах следует учесть, что в случае «заедания» шлифа по нему нельзя постукивать, так как вещество будет осыпаться вниз, а нужно прогреть шлиф горелкой. При возгонке в вакууме прибор (рис. 19) следует нагревать на масляной или песчаной бане, погрузив в нее термометр.

ВЫСУШИВАНИЕ

Высушивание твердых веществ. Твердые вещества, полученные в процессе синтеза, всегда содержат некоторое количество растворителя — воды. Способы высушивания веществ зависят как от свойств самих веществ, так и растворителей, находящихся в них. Легколетучие примеси могут быть удалены из негигроскопических веществ при простом высушивании на воздухе, а для термически устойчивых веществ — при нагревании в сушильном шкафу. В этом случае следует учесть, что температура в сушильном шкафу должна быть значительно ниже температуры плавления вещества. Сушить вещества можно в фарфоровых чашках, чашках Петри, на часовых стеклах.

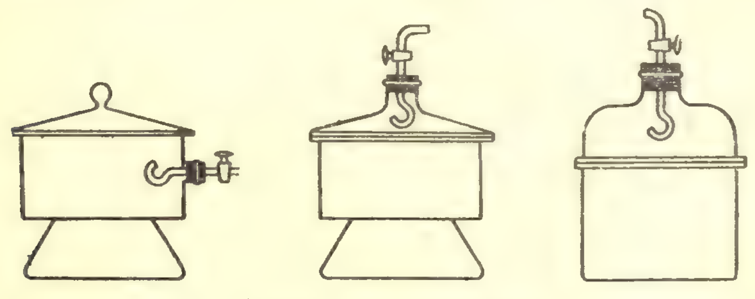


Рис. 20. Типы эксикаторов

Наиболее часто применяется высушивание твердых веществ в присутствии веществ, поглощающих пары растворителя. Высушивание производят в эксикаторах и вакуум-эксикаторах (рис. 20).

В качестве осушителей применяют, например, оксид фосфора (V), безводный хлорид кальция, способные поглощать, кроме воды, также пары спиртов, кетонов. Для связывания воды, спиртов, кислот применяют также гидроксид калия. Серную кислоту используют для удаления воды, остатков эфира, спирта, веществ основного характера: анилина, пиридина и других аминов. Однако серную кислоту нельзя применять для высушивания в вакууме и при повышенной температуре.

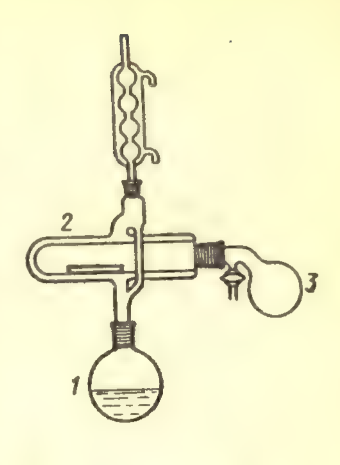


Рис. 21. Сушильный «пистолет»

1 — колба с растворителем для обогревания прибора; 2 — корпус прибора и цилиндрический сосуд с лодочкой; 3 — реторта с осушителем и краном для отсасывания

Для удаления бензола, гексана и других углеводородов, присутствующих в небольших количествах, применяют тонко наструганный парафин или полоски фильтровальной бумаги, пропитанные парафином. Для поглощения паров растворителей можно использовать также силикагель. Вещества для высушивания помещают в эксикатор. Для ускорения высушивания применяют вакуум-эксикаторы и сушильные «пистолеты», в которых создают вакуум (рис. 21).

Перед тем как откачать воздух из эксикатора, необходимо его плотно обвязать полотенцем или накрыть специальным колпаком, так как иногда эксикаторы взрываются. Между водоструйным насосом и эксикатором ставят предохранительную склянку.

При откачивании воздуха из эксикатора к газоотводной трубке эксикатора присоединяют вакуумный шланг от вакуум-насоса. Включают насос и осторожно открывают кран. Откачивание продолжают 10—15 *мин*, после чего кран закрывают, снимают шланг с газоотводной трубки и эксикатор оставляют под вакуумом. Впуск воздуха производят очень осторожно, приоткрывая кран. Для того чтобы струя воздуха не разбросала высушиваемое вещество, необходимо газоотводную трубку внутри эксикатора загнуть кверху (рис. 20) и закончить капилляром.

Если вещество необходимо сушить в вакууме и при повышенной температуре, применяют сушильный «пистолет», состоящий из колбы, куда наливают жидкость с определенной, необходимой для высушивания, температурой кипения. Кол-

бу *1* соединяют с цилиндрическим сосудом *2*, в который вводят лодочку с высушиваемым веществом. Сосуд *2* соединен также с обратным холодильником и ретортой *3*. В реторту помещают осушитель. При нагревании жидкости в колбе *1* до кипения пары омывают сосуд *2* и обогревают его корпус. Присоединением реторты *3* к вакуум-насосу в приборе создают вакуум (рис. 21).

Высушивание жидкостей. Высушивают жидкости и растворы с помощью твердых неорганических веществ, способных поглощать воду. Осушитель должен удовлетворять следующим требованиям: 1) не взаимодействовать ни с высушиваемым веществом, ни с растворителем; 2) не способствовать самоокислению, полимеризации и другим процессам высушиваемых органических соединений; 3) высушивать быстро и полно; 4) не должен растворяться в высушиваемых веществах.

В качестве осушителей применяют многие обезвоженные соли, способные поглощать воду и образующие при этом кристаллогидраты (табл. 3). К жидкости сначала добавляют небольшое количество обезвоженного или плавленного осушителя (1—3% от массы раствора) и оставляют стоять. Горло склянки закрывают пробкой или пробкой с хлоркальциевой трубкой. Если при стоянии осушитель растекается, то жидкость сливают с отработанного осушителя и засыпают новой порцией осушителя. Эту операцию повторяют до тех пор, пока осушитель перестанет растекаться и менять свой внешний вид.

Некоторые органические соединения друг с другом, а также и с водой дают так называемые азеотропные смеси, нераздельнокипящие смеси. Эти смеси кипят при более высокой или более низкой температуре, чем каждый из компонентов смеси в отдельности. Явление азеотропии обусловлено силами сцепления, ассоциации и сольватации молекул. Способность некоторых растворителей образовывать азеотропные смеси используют для обезвоживания органических соединений. Для этого к соединению добавляют вещество, образующее с водой смесь, кипящую при постоянной температуре. Смесь нагревают до кипения, сначала перегоняется смесь с водой постоянного состава, а затем уже остается безводное вещество. Азеотропной перегонкой можно осушить бензол, толуол, четыреххлористый углерод, бензин, пиридин и др. Иногда применяют и тройные азеотропные смеси. В таблице 4 приведен состав и температуры кипения некоторых азеотропных смесей с водой.

Высушивание газов. Газы, получаемые непосредственно в лаборатории, а также и из баллонов, необходимо обычно очищать и осушать (табл. 5). Поэтому их пропускают через соответствующие жидкости или слой твердых реагентов. В качестве приборов для этой цели используют осушительные колонки, промывные склянки, холодильные ловушки (рис. 22). Газ пропускают через трубку промывной склянки, доходящую почти

Таблица 3

Осушители и их применение

Осушитель	Вещества, которые высушивают данным осушителем	Вещества, которые нельзя сушить данным осушителем
Оксид фосфора (V)	Нейтральные и кислые газы, углеводороды, галогенопроизводные углеводородов, растворы кислот	Основания, спирты, простые эфиры, хлороводород, фтороводород
Серная кислота	Нейтральные и кислые газы	Ненасыщенные углеводороды, спирты, кетоны, основания
Гидроксид калия, гидроксид натрия,	Аммиак, амины, простые эфиры, углеводороды	Альдегиды, кетоны
карбонат калия	Амины, кетоны	Вещества с кислотными свойствами
Натрий металл	Углеводороды, третичные амины, простые эфиры	Хлорпроизводные углеводородов (Осторожно: возможен взрыв!) Спирты, кислоты
Хлорид кальция	Углеводороды, простые эфиры, нейтральные газы, галоидопроизводные углеводородов, нитросоединения	Спирты, аммиак, альдегиды, кетоны
Сульфат магния, сульфат натрия	Углеводороды, галоидопроизводные, спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, сложные эфиры, простые эфиры, нитросоединения	Спирты, аммиак, альдегиды, кетоны

Таблица 4

Двойные азеотропные смеси с водой

Второй компонент	Темп. кип. второго компонента (°С)	Темп. кип. азеотропной смеси (°С)	Содержание воды (в %)
Хлороформ	61,2	56,1	2,5
Тетрагидрофуран	66,0	63,2	5,4
Четыреххлористый углерод	76,8	66,0	4,1
Бензол	80,1	69,2	8,8
Толуол	110,5	84,1	19,6
Диоксан	101,3	87,8	18,1
Изобутиловый спирт	108,0	89,9	33,2
Пиридин	115,5	92,6	43

3 Заказ № 5834

Таблица 5

Очистители и осушители для газов

Газ	Очиститель газов	Осушитель газов
Кислород	—	Концентрированная серная кислота, оксид фосфора (V)
Водород	Насыщенный раствор перманганата калия, гидроксида калия	Концентрированная серная кислота
Азот	Щелочной раствор пирогаллола или хлорида меди	Концентрированная серная кислота
Оксид углерода (IV)	Вода	Концентрированная серная кислота
Хлор	Насыщенный раствор перманганата калия	Концентрированная серная кислота или хлорид кальция
Хлороводород	—	
Аммиак	—	Натронная известь или оксид кальция
Оксид серы (IV)	Вода	Концентрированная серная кислота

до ее дна, а отводящую трубку присоединяют через предохранительную склянку к прибору. Наиболее тщательно газы промывают, если в склянку помещают трубку со стеклянной пористой пластинкой. В качестве осушителя часто используют концентрированную серную кислоту. Поглотительные колонки

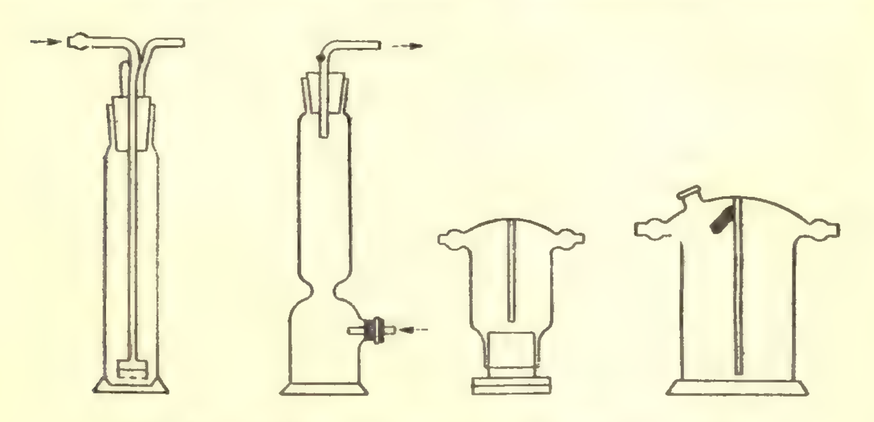


Рис. 22. Промывные и осушительные колонки и склянки

наполняют твердым осушителем. Такие аморфные вещества, как оксид фосфора (V), при пропускании влажного газа слеживаются. Поэтому их смешивают со стеклянной ватой, асбестом, пемзой. Ток газа пропускают в направлении снизу вверх. Низкокипящие газы можно очистить и обезводить вымораживанием воды и других конденсирующихся веществ в охладительной ловушке, используя жидкий воздух или сухой лед с ацетоном в качестве охладительной смеси.

ХРОМАТОГРАФИЯ

Широкое применение получил хроматографический метод разделения, очистки и выделения органических веществ из их смеси. Метод основан на том, что компоненты смеси в разной степени сорбируются на сорбенте, причем этот процесс обратимый. Сорбции могут подвергаться как жидкие, так твердые и газообразные вещества. Разделение компонентов происходит при перемещении смеси с растворителем — подвижная фаза вдоль слоя сорбента — неподвижная фаза. Вследствие различного взаимодействия компонентов смеси с подвижной и неподвижной фазами скорость продвижения компонентов неодинакова. Это обусловливает образование зон отдельными компонентами смеси. В качестве подвижной фазы могут быть как жидкость, так и газ. В зависимости от вида взаимодействия между активным адсорбентом и находящимися в смеси веществами различают три вида хроматографии: адсорбционную, распределительную и ионообменную.

При адсорбционной хроматографии разделение компонентов смеси растворенных веществ основано на различной степени адсорбционного сродства веществ к адсорбенту. Адсорбция происходит на поверхности твердого адсорбента. В распределительной хроматографии разделение компонентов смеси основывается на различии коэффициентов распределения компонентов смеси между двумя несмешивающимися растворителями, один из которых связан с адсорбентом. При ионообменной хроматографии сорбентом являются ионообменные смолы, содержащие основные ($-NH_2$; $\geq NH$; $-N=$) или кислотные ($-SO_3H$; $-COOH$; $-SH$) группы. Разделение компонентов смеси основано на обратимом ионном обмене между ионообменной смолой и компонентами смеси.

Ниже будет рассмотрена более подробно адсорбционная и распределительная хроматографии.

Адсорбционная хроматография.

С помощью адсорбционной хроматографии можно произвести разделение смеси компонентов, анализ смеси и идентификацию отдельных компонентов, провести очистку вещества от примесей.

Этот вид хроматографии основан на различной адсорбируемости компонентов исследуемой смеси на поверхности данного твердого адсорбента. Адсорбенты делятся на два вида:

1) неполярные адсорбенты, или гидрофобные, способные адсорбировать растворенное вещество из полярных растворителей, например из воды. Примером такого адсорбента может служить активированный уголь;

2) полярные адсорбенты, гидрофильные, поглощающие вещества из неполярных растворителей. К этой группе относятся оксид железа (III), оксид магния, сульфат магния, оксид кальция, оксид алюминия, силикагель, углеводы. Кроме того, полярные адсорбенты различаются по кислотности и основности. Среди полярных адсорбентов наиболее часто применяется оксид алюминия. В зависимости от количества адсорбированной воды на нем изменяется способность оксида алюминия к адсорбции органических молекул. Установлена шкала адсорбционной активности оксида алюминия в зависимости от содержания воды в нем. Наименьшая активность оксида алюминия соответствует высшему номеру активности (табл. 6).

На способность к адсорбции влияет природа органического соединения. С ростом полярности исследуемых веществ повышается их сродство к полярному адсорбенту. Органические вещества можно расположить в ряд, в котором увеличивается их способность адсорбироваться на полярных адсорбентах: галоидопроизводные углеводородов, простые эфиры, третичные амины, нитросоединения, сложные эфиры, кетоны, альдегиды, первичные амины, амиды кислот, спирты, карбоновые кислоты.

Как указывалось выше, разделение компонентов происходит при продвижении смеси вдоль сорбента. Подвижной фазой могут служить различные органические растворители; их выбирают в соответствии с их полярностью. Существует так называемый «элюотропный ряд» растворителей, где они расположены по мере возрастания их полярности: петролейный эфир, циклогексан, четыреххлористый углерод, бензол, хлороформ, диэтиловый эфир, этилацетат, ацетон, этанол, вода, уксусная кислота, пиридин. В этом ряду растворители расположены в порядке возрастания их сорбируемости на полярном сорбенте. На основании всего вышесказанного следует, что одно и то же органическое соединение адсорбируется на сорбенте из неполярного растворителя сильнее, чем из полярного. И напротив, уже адсорбированное вещество можно вытеснить с адсорбента тем растворителем, у которого сродство к адсорбенту больше, чем у

Таблица 6

Зависимость активности оксида алюминия от содержания воды

Содержание воды в оксиде алюминия (в %)	Степень активности оксида алюминия
0	I
3	II
6	III
10	IV
13	V

адсорбированного вещества. Наиболее часто применяются два вида адсорбционной хроматографии: колоночная и хроматография в тонком слое.

Колоночная хроматография. Адсорбционную хроматографию можно проводить в хроматографических колонках — вертикально поставленных стеклянных трубках, наполненных твердым адсорбентом (неподвижная фаза). Раствор, подлежащий хроматографированию, стекает вниз по колонке. Компоненты раствора (это могут быть жидкие и твердые вещества) в зависимости от их сродства к адсорбенту, а также и к растворителю адсорбируются различно и поэтому с различной скоростью проходят через колонку. На верхнюю часть слоя сорбента наносят раствор смеси веществ А+В с различной степенью сорбции. При пропускании растворителя Е (элюента) через колонку происходит продвижение веществ А и В (рис. 23). Если вещества окрашены, то границы зон веществ хорошо видны (рис. 23, 24). В некоторых случаях разделение веществ в колонке можно наблюдать по флуоресценции в ультрафиолетовом свете. Иногда применяют флуоресцирующие адсорбенты. Таким образом проявляется хроматограмма. Обычно предпочитают извлекать вещества при дальнейшем промывании колонки (элюировать) тем же растворителем (элюентом). При этом вещества постепенно спускаются вниз и их можно вымыть из слоя сорбента. Отогнав растворитель, выделяют вещество. В качестве колонки могут быть использованы стеклянные трубки (15×1 *см*, 25×2 *см*,

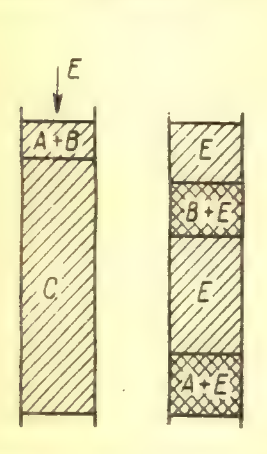


Рис. 23. Схема разделения веществ на сорбенте:
А+В — смесь веществ; Е — элюент; С — сорбент

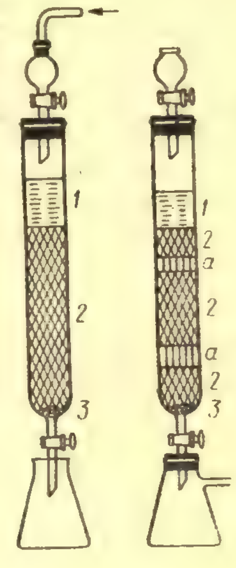


Рис. 24. Хроматографические колонки:
1 — элюент; *2* — сорбент; *3* — стеклянная вата; *а* — зона веществ

40×3 *см*, 50×4 *см*) с краном. Соотношение диаметра столбика адсорбента к его высоте обычно соответствует 1 : 5, 1 : 10, 1 : 20. На дно колонки кладут кусок стеклянной ваты. Адсорбент вносится в колонку в виде суспензии в том растворителе, в котором в дальнейшем будет происходить хроматографирование. Можно также колонку заполнить сначала растворителем, а затем постепенно всыпать адсорбент и дать ему осесть. Сверху адсорбент закрывается тампоном из стеклянной ваты, чтобы не происходило размывание верхнего слоя. Избыток растворителя выпускают через кран колонки. Из капельной воронки в трубку вводят концентрированный раствор компонентов смеси в выбранном элюенте. Затем через колонку пропускают элюент, причем над поверхностью адсорбента должен всегда оставаться слой жидкости (рис. 24). Раствор проходит через колонку очень медленно, если сопротивление столбика адсорбента значительное. В этом случае элюент пускают через колонку под давлением или же отсасывают из колонки с помощью водоструйного насоса. Если вещества окрашены, то за их разделением следят по образованию окрашенных зон. Если хроматограмму элюируют, то продолжают прибавлять растворитель, вымывают разделенные слои веществ из колонки, собирая в отдельные приемники.

При разделении смеси бесцетных веществ, за элюированием следят, отбирая равные объемы фракций, и затем отгоняют растворитель. Для выделенного вещества определяют константы. На основании содержания вещества во фракции строят кривую элюирования смеси (рис. 25).

Тонкослойная хроматография. В последнее время широкое распространение получила хроматография в тонком слое сорбента. Тонкослойная хроматография применяется при разделении очень малых количеств веществ. Разделяют смеси на небольшом слое адсорбента за короткое время. Существует два способа приготовления тонкого слоя сорбента: в закрепленном и незакрепленном слое. В качестве сорбентов для приготовления закрепленных слоев используют оксиды магния, алюминия, кальция, карбонат магния, силикагель. Связывающими веществами служат сульфат кальция, рисовый крахмал и вода. При приготовлении закрепленного слоя адсорбента на стеклянную пластинку (9×12 *см*, 13×7 *см*) наносят смесь адсорбента со связующим ве-

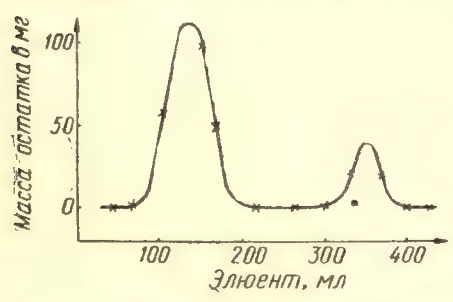


Рис. 25. Кривая элюирования веществ (пики показывают содержание веществ, выделенных на хроматографической колонке)

ществом и водой в виде кашицы. С помощью специального валика (см. ниже) раскатывают смесь и делают слой толщиной 0,25—2 *мм*. Затем пластинку высушивают при 110—120° С. При работе в тонком незакрепленном слое можно употреблять различные адсорбенты, но используют главным образом оксид алюминия и силикагель. Для приготовления тонкого незакрепленного слоя можно воспользоваться такими же стеклянными пластинками. На пластинку насыпают слой сорбента и раскатывают его валиком, снимая им избыток адсорбента. Валиком может служить стеклянная палочка диаметром 10 *мм* и длиной несколько большей, чем ширина пластинки. На концы палочки надевают кружки из резиновой трубки. Толщину стенок трубки подбирают такой, чтобы при накатывании образовался слой в 1 *мм*.

Кружки надевают на трубку на таком расстоянии, чтобы по обеим сторонам пластинки оставались свободные от адсорбента полосы.

Валик можно сделать металлический, причем он должен накладываться на пластинку. Для пластинки удобно сделать станок.

На расстоянии 1,5—2 *см* от края пластинки натянутой ниткой или проволокой проводят поперечную линию, являющуюся линией старта, и на нее капилляром наносят капли раствора. В одну точку можно наносить до 1 *мг* вещества. После нанесения образца на сорбент растворителю дают испариться, а затем пластинку переносят и устанавливают в наклонном положении в кювете с налитым на дно растворителем слоем в 1,5—2 *см*. Угол наклона должен быть небольшим, иначе сорбент ссыпается с пластинки. Стартовая линия не должна соприкасаться с элюентом. После того как растворитель поднимется почти до верха пластинки, ее вынимают и отмечают на ней уровень растворителя. Во время хроматографирования кювета с пластинкой должна находиться в закрывающемся сосуде, чтобы препятствовать испарению элюента. Иногда в качестве элюента применяется смесь растворителей, поэтому важно сохранять постоянное соотношение растворителей на время хроматографирования. Когда хроматографируют бесцветные вещества, после окончания процесса пластинку помещают в среду легкоадсорбируемого вещества. Тогда чистый сорбент на пластинке окрашивается, а вещества (пятна) остаются бесцветными. Иногда при таком проявлении хроматограммы окрашенными становятся как сорбент, так и вещества, но интенсивность окраски оказывается различной. Таким проявителем может служить иод. Прежде чем помещать пластинку в сосуд с проявителем, необходимо, чтобы растворитель на пластинке испарился.

Положение пятен вещества после хроматографирования характеризуется значениями R_f (отношение фронтов):

$$R_f = \frac{\text{Расстояние от точки старта до середины пятна хроматограммы}}{\text{Расстояние, пройденное растворителем от линии старта}}$$

Поскольку R_f зависит от качества сорбента и элюента, то необходимо проводить сравнение величин R_f испытуемого вещества со свидетелем, который наносится на ту же пластинку. Свидетелем служит предполагаемое чистое вещество, полученное другим методом.

Распределительная хроматография.

Распределительная хроматография основывается на различии коэффициентов распределения компонентов исследуемой смеси между двумя несмешивающимися жидкими фазами, причем одна из фаз является неподвижной и находится в порах твердого носителя. В качестве твердого носителя используют силикагель целлюлозу, крахмал. Неподвижной фазой должен быть растворитель более полярный, чем применяемый в качестве подвижной фазы. В противном случае произойдет вытеснение неподвижной фазы из пор сорбента. Такой фазой является вода, сорбированная на бумаге или добавленная к силикагелю. Различают колоночную хроматографию и хроматографию на бумаге.

Распределительная хроматография в колонках. Колонку наполняют носителем, содержащим неподвижную фазу, растворяют смесь веществ в растворителе, служащем подвижной фазой. Затем наносят ее на верхний конец колонки и колонку промывают подвижной фазой. При этом образуются зоны разделяемых веществ, которые можно элюировать. При подборе элюента надо, чтобы он минимально растворялся в неподвижной фазе на носителе. Масса носителя должна в 1000—3000 раз превышать массу наносимой на него смеси веществ.

Бумажная хроматография. При бумажной хроматографии в качестве носителя применяют целлюлозу в виде особой фильтровальной бумаги. Существует несколько сортов хроматографической бумаги, отличающихся различной толщиной и впитывающей способностью. Иногда бумагу обрабатывают уксусным ангидридом. Происходит ацилирование целлюлозы, и образуются сложноэфирные группы. Это приводит к изменению адсорбционных свойств бумаги.

Кроме воды, постоянно присутствующей в бумаге, неподвижной фазой может быть и другая высокополярная жидкость. Подвижной фазой могут служить также полярные растворители или смесь их, насыщенная парами воды.

Для проведения хроматографирования могут быть использованы полоски или листы хроматографической бумаги. Размер бумаги определяется размером применяемого сосуда с подвижной фазой. На расстоянии 3 *см* от края бумаги наносят

карандашом маркировочную линию. Далее при помощи капилляров наносят на этой линии на расстоянии 2—2,5 *см* друг от друга раствор разделяемых веществ и растворы «свидетелей» в виде пятна. Диаметр пятна должен быть не более 1 *см*. Для увеличения концентрации веществ на бумаге можно наносить повторно все растворы, но при этом необходимо ждать высыхания пятна после нанесения каждой пробы. Количество повторных нанесений проб зависит от концентрации раствора. Обычно применяют растворы с концентрацией 0,5—1 *мг* вещества в 1 *мл*. Иногда раствор смеси наносят в виде одной полосы или нескольких полосок по ширине бумаги. После подсушивания бумаги хроматограмму помещают в камеру с подвижной фазой так, чтобы бумага не касалась стенок камеры, а лишь слегка была погружена одним концом в растворитель. Сосуд должен хорошо закрываться, чтобы исключить возможность испарения компонентов подвижной фазы. Капли исследуемого раствора (линия старта) должны находиться на 2—3 *см* выше уровня растворителя в сосуде. Хроматограмму вынимают, как только фронт растворителя достигнет почти верха бумаги. После высушивания и соответствующего проявления определяют R_f компонентов, как описано при тонкослойной хроматографии. В зависимости от способа распространения элюента на хроматограмме различают восходящую, нисходящую и радиальную хроматографию. В случае неокрашенных веществ хроматограмму обрабатывают соответствующим реагентом, дающим цветную реакцию с компонентами смеси. В случае люминесцирующих веществ хроматограмму освещают ультрафиолетовым светом. Бумажную хроматографию и вообще распределительную хроматографию применяют в качестве аналитического метода определения смесей.

Радиальная хроматография. Хроматографирование проводят на кружке хроматографической бумаги диаметром 6—15 *см*. Из центра диска проводят окружность радиусом 1,5—2,0 *см*, на которую наносят капли исследуемых растворов и свидетелей на расстоянии 1—1,5 *см* друг от друга. В центре диска делают небольшое отверстие, куда вставляют фитиль из фильтровальной бумаги. Фитиль должен касаться налитого в сосуд растворителя. Сосуд составляют из двух чашек Петри равного диаметра. В одну из них наливают растворитель, за-

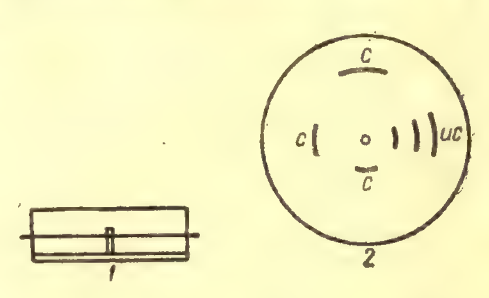


Рис. 26. Радиальная хроматография на бумаге:

1 — прибор для получения хроматограмм; *2* — хроматограмма после проявления; *ис* — исследуемая смесь; *с* — «свидетель»

тем кладут хроматограмму и сверху накрывают второй чашкой. Диаметр диска хроматограммы должен быть на 1—1,5 *см* больше диаметра чашки (рис. 26).

Растворитель поднимается по фитилю и затем радиально распространяется по диску. Хроматограмму вынимают, когда до краев диска останется 0,5—1,0 *см*. Далее хроматограмму высушивают и обрабатывают в зависимости от природы компонентов смеси. R_f вычисляют по формуле, приведенной выше.

ПЕРЕГОНКА

Перегонка часто применяется в органическом синтезе как метод очистки и выделения органических соединений. При перегонке вещество доводится до кипения, переводится в парообразное состояние, а затем пары конденсируются в жидкость. При перегонке паровая фаза содержит большее количество низкокипящего компонента, чем жидкая фаза. При конденсации такого пара получается жидкость нового состава, также обогащенная низкокипящей фракцией (рис. 27).

При перегонке чистого вещества температура кипения постоянна, так как состав жидкости и пара одинаков.

Перегонке можно подвергать как жидкие, так и твердые вещества. Необходимым условием применения этого метода является устойчивость вещества к нагреванию. Температуру кипения можно понизить, если вещество перегонять в вакууме, причем это понижение может быть на 100—150 °С. Перегонка в вакууме особенно применима к высококипящим веществам (темп. кип. 200 °С), так как при такой перегонке понижается температура кипения и уменьшается возможность разложения вещества, а тем самым уменьшаются потери его.

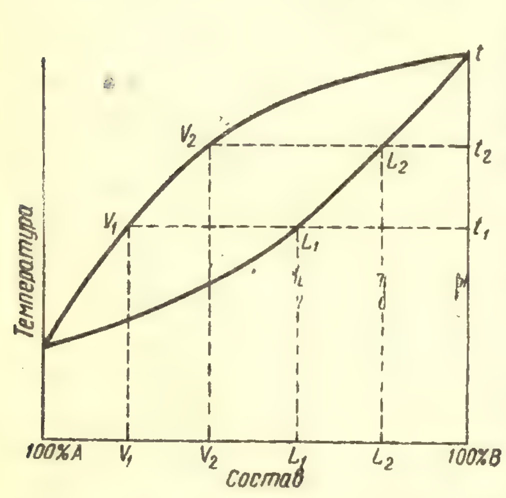


Рис. 27. Кривая равновесных состояний системы жидкость-пар

Некоторые соединения в определенных соотношениях образуют смеси, при перегонке которых состав пара не отличается от состава жидкости, т. е. эти смеси имеют одну точку кипения как индивидуальные вещества. На диаграмме состояния для такой смеси будет наблюдаться максимум или минимум температуры кипения. Вся смесь пе-

регонится в этой точке. Иными словами, вещества становятся неразделимыми. Такие смеси называют нераздельнокипящими или азеотропными (рис. 28). Различают простую и фракционную перегонки. При простой перегонке дистиллят собирают в один приемник. При фракционной — дистиллят разделяется на фракции с различными температурами кипения.

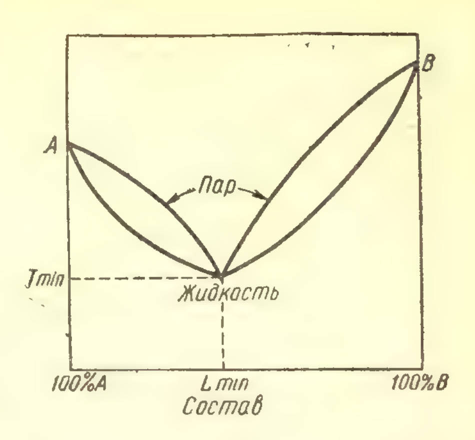


Рис. 28. Кривая зависимости состава жидкость — пар для смесей с минимумом температуры кипения

По условиям проведения различают три вида перегонки: 1) при атмосферном давлении, 2) при уменьшенном давлении, т. е. в вакууме, 3) с водяным паром.

Перегонка при атмосферном давлении. Простую перегонку применяют при перегонке чистой жидкости, при отгонке вещества в присутствии нелетучих компонентов, при разгонке жидкостей, сильно отличающихся друг от друга по температурам кипения. Изменение атмосферного давления влияет на значение температуры кипения жидкости. Так как при температуре кипения жидкости давление паров ее равняется атмосферному давлению, то понижение атмосферного давления понижает температуру кипения жидкости. В грубом приближении можно считать, что понижение давления на 10 *мм рт. ст.* вызывает понижение температуры кипения на 0,5 °С по сравнению с температурой кипения при 760 *мм рт. ст.*

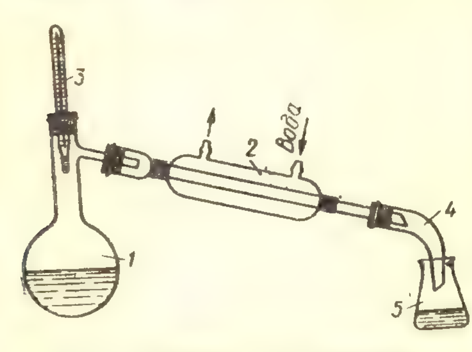


Рис. 29. Прибор для перегонки:
1 — колба Вюрца; *2* — холодильник; *3* — термометр; *4* — форштосс; *5* — приемник

Простейший прибор для перегонки состоит из круглодонной колбы с боковым отводом (колба Вюрца), термометра, холодильника, алонжа и приемника. Пары кипящей жидкости поступают в холодильник, где превращаются в конденсат (рис. 29). В зависимости от температуры кипения жидкости колбу Вюрца подбирают с соответствующим положением отводной трубки. Если температура

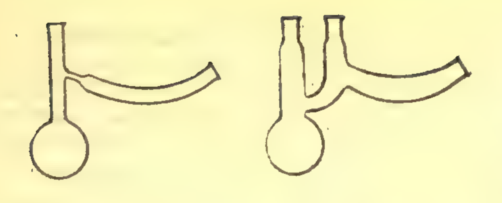


Рис 30. Саблевидные колбы

кипения перегоняемой жидкости высокая, то отводная трубка должна быть расположена низко, а если температура кипения низкая, то отводная трубка на колбе должна находиться высоко. Для перегонки может быть использована также любая круглодонная колба, снабженная дефлегматором. Дефлегматор служит для лучшего разделения жидкости при перегонке. Вещества, затвердевающие при комнатной температуре, перегоняют из саблевидной колбы (рис. 30). Жидкость должна заполнять колбу не более чем на $^2/_3$ ее объема. При употреблении колбы слишком большого объема остается много жидкости после конденсации заполняющих ее паров. В том случае, когда следует отогнать сначала растворитель от основного вещества, а затем перегнать и его, нужно объем перегонной колбы подбирать согласно количеству основного продукта, а не растворителя. Растворитель прибавляют во время перегонки непрерывно маленькими порциями в перегонную колбу через капельную воронку.

Термометр должен быть помещен в колбе так, чтобы шарик ртути находился на 0,5 *см* ниже отверстия отводной трубки и полностью омывался парами [1].

К концу боковой трубки колбы присоединяют нисходящий холодильник, служащий для конденсации паров жидкости. Наиболее удобен для этой цели холодильник Либиха. Водяное охлаждение нужно применять при перегонке жидкостей, кипящих до 120—130 °С. При перегонке веществ с более высокой температурой кипения — 120—160 °С — подачу холодной воды следует прекратить, а охлаждение производить непроточной водой в холодильнике или вообще выпустить воду из холодильника. При перегонке веществ при температуре выше 160 °С пары перегоняемого вещества охлаждают воздушным холодильником.

При нагревании горючих жидкостей с температурой кипения до 100 °С их нагревают на водяной бане. Температуру бани поддерживают приливанием в нее горячей воды. Нельзя нагревать водяные бани непосредственно под перегонными колбами.

При нагревании спирта, ацетона, бензола водяную баню нагревают на электрической плитке с закрытым элементом или на накрытых листом асбеста — открытых плитках. Нагревание горючих жидкостей с температурой кипения выше 100 °С мож-

[1] При перегонке веществ с температурой кипения выше 180° С необходимо вносить поправку на выступающий столбик ртути (см. «Определение температуры кипения»).

но производить на электроплитках, на банях, нагреваемых газовыми горелками, а в некоторых случаях и на сетках, нагреваемых газовыми горелками. В качестве приемников при перегонке могут быть использованы любые плоскодонные колбы. В тех случаях, когда перегоняемое вещество не индеферентно к влаге воздуха, на конец холодильника надевают алонж с боковым отводом, снабженным хлоркальциевой трубкой. Алонж герметично соединяют с приемником при помощи пробки.

Прежде чем начинать перегонку, следует убедиться, что внутреннее пространство прибора соединяется с атмосферой. В противном случае во время перегонки может произойти взрыв.

В перегонную колбу кладут несколько кипятильников, состоящих из кусочков пористой глины или длинных стеклянных капилляров, запаянных с одного конца. Из кипятильников равномерно выделяется воздух мелкими пузырьками, и таким образом обеспечивается равномерное кипение. Употреблять кипятильники можно только один раз, так как при охлаждении жидкость заполняет их поры и они теряют свою эффективность. Кипятильники можно вносить только в холодную жидкость. Ни в коем случае нельзя бросать кипятильники в нагретую до кипения жидкость. Внезапное и сильное вскипание часто приводит к выбросу жидкости из колбы, что может привести к пожару.

Дробная (фракционная) перегонка. Дробная перегонка применяется при разделении смеси жидкостей, отличающихся по температурам кипения и не образующих друг с другом азеотропных смесей.

Разгонку смеси производят в приборе (рис. 31), состоящем из перегонной колбы *1* с дефлегматором *2*, термометра *3*, холодильника *4*, алонжа *5* и приемников *6*. После того как прибор собран и установлен, вынимают пробку с термометром из дефлегматора, вставляют воронку (конец трубки ее должен находиться ниже отвода у дефлегматора) и наливают смесь. Так поступают каждый раз при приливании в прибор жидкости.

При разгонке смеси двух веществ надо отгоняемый дистиллят разделить по температурам кипения на несколько фракций и полученные фракции подвергнуть дробной перегонке. Обычно собирают три фракции. Нагревание прибора регулируют так, чтобы дистиллят поступал в приемник со скоростью 30—40 капель в минуту. При первой разгонке по достижении верхнего предела температурного интервала фракции меняют приемник. Не прекращая нагревания, продолжают собирать фракцию во второй приемник, затем приемник меняют на третий. Перегонку прекращают, когда в перегонной колбе остается 3—4 *мл* жидкости. Для характеристики перегонки строят график зависимости между количеством дистиллята и темпера-

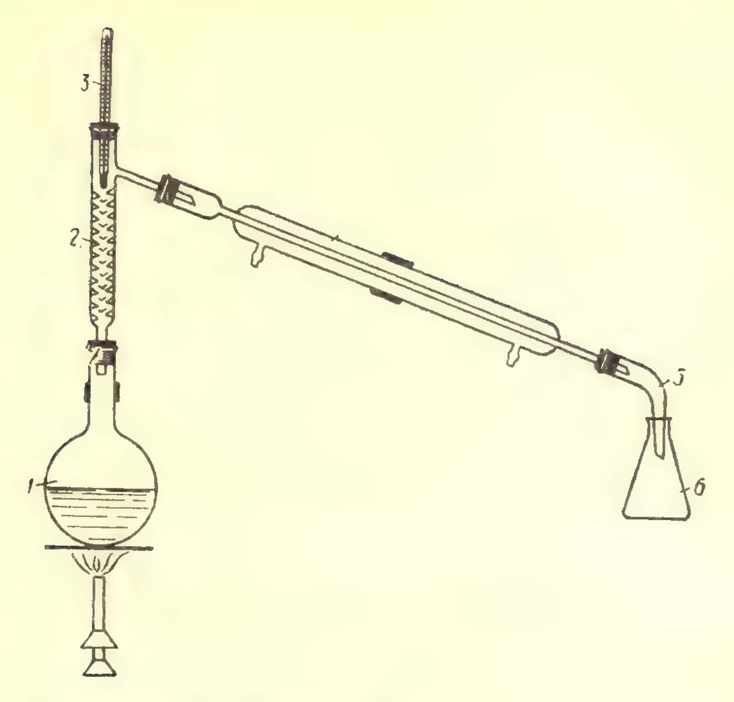


Рис. 31. Прибор для дробной перегонки:
1 — перегонная колба; 2 — дефлегматор; 3 — термометр; 4 — холодильник; 5 — алонж; 6 — приемник

турой кипения смеси (рис. 32). Для лучшего разделения смеси проводят вторичную разгонку. В перегонную колбу помещают первую фракцию и перегоняют ее в прежних температурных пределах. Когда температура отходящих паров достигнет верхней границы первого температурного интервала, перегонку прекращают. Прибор охлаждают, в перегонную колбу добавляют вторую фракцию и начинают опять перегонку, собирая сначала дистиллят в первый приемник в температурном интервале первой фракции, а затем при температурном интервале второй фракции уже во второй приемник. Подобным образом поступают со второй и третьей фракциями. При прерывании перегонки и охлаждении смеси необходимо перед возобновлением перегонки добавлять новые кипятильники.

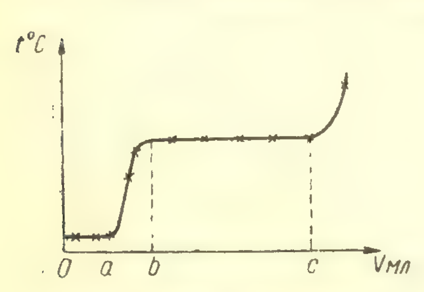


Рис. 32. График разгонки смеси:
оа — I фракция; аб — II фракция; вс — III фракция

Перегонка с водяным паром. Очистка органического вещества путем перегонки его с паром другого вещества является весьма эффективным методом и часто дает значительно лучшие результаты, чем кристаллизация или обычная перегонка. Часто применяют перегонку с паром, когда продукт реакции загрязнен большим количеством смолистых примесей. Обязательным условием применения перегонки с паром является малая взаимная растворимость продукта с другим веществом и значительная упругость пара его при температуре перегонки. Обычно применяют перегонку с водяным паром веществ, малорастворимых в воде и обладающих значительной упругостью пара при температуре кипения воды. Перегонка смеси воды и несмешивающегося с ней вещества позволяет отделить высококипящий компонент при температуре около 100 °С. Перегонку с водяным паром применяют для разделения смесей веществ, из которых только одно улетучивается с паром. Насыщенный пар смеси несмешивающихся веществ подчиняется закону Дальтона, согласно которому общее количество паров над смесью равно сумме упругости паров каждого из компонентов при данной температуре. Смесь двух несмешивающихся и химически не взаимодействующих жидкостей закипает при температуре, при которой сумма давления паров воды (p_{H_2O}) и вещества (p_A) равняется атмосферному давлению:

$$p = p_A + p_{H_2O}.$$

Следовательно, температура кипения смеси двух несмешивающихся веществ будет ниже точек кипения каждого из компонентов смеси, т. е. смесь закипает ниже 100 °С. Общее давление пара смеси веществ не зависит от относительных количеств каждого из компонентов. Количества компонентов паровой фазы будут относиться по массе друг к другу, как произведения их молекулярных масс и парциальных давлений при температуре кипения:

$$\frac{W_A}{W_{H_2O}} = \frac{p_A \cdot M_A}{p_{H_2O} \cdot 18{,}02},$$

где $\frac{W_A}{W_{H_2O}}$ — масса веществ и воды, M_A — молекулярная масса вещества, p_A, p_{H_2O} — упругости пара вещества и воды при температуре кипения смеси.

Прибор для перегонки с водяным паром состоит из парообразователя, трубки, по которой пар поступает в колбу, длинногорлой перегонной колбы, пароотводящей трубки, холодильника, алонжа и приемника (рис. 33). В качестве парообразователя могут быть использованы круглые, плоскодонные колбы большой емкости, металлические паровики, снабженные доходящей почти до дна предохранительной трубкой, через

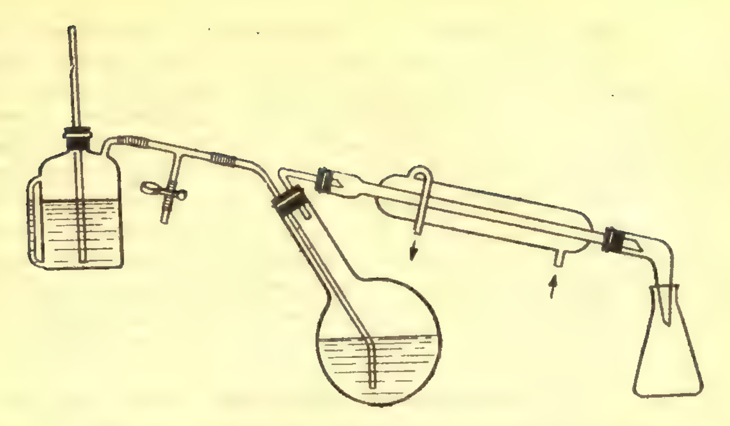


Рис. 33. Прибор для перегонки с водяным паром

которую при охлаждении может поступать воздух. Паровик соединяют резиновой трубкой через тройник с пароподающей трубкой, доходящей почти до дна перегонной колбы и согнутой на конце под углом 30—45°. Пары, отгоняемые из колбы через пароотводную трубку, поступают в водяной холодильник, где вещество конденсируется и стекает вместе с водой в приемник. При перегонке с водяным паром очищаемое вещество помещают с небольшим количеством воды в перегонную колбу, которую плотно закрывают резиновой пробкой с двумя трубками. Иногда пробку привязывают к колбе. Плотно соединяют все части прибора резиновыми пробками и нагревают парообразователь. Когда вода закипит и пары ее равномерно будут поступать через тройник, последний закрывают с помощью винтового зажима и пар поступает в перегонную колбу. Для того чтобы пары воды не конденсировались в перегонной колбе, следует колбу немного нагревать на бане или горелкой на асбестовой сетке. Если из холодильника начнут выходить несконденсировавшиеся пары дистиллята, то следует уменьшить скорость подачи пара винтовым зажимом на тройнике. При перегонке твердых веществ часто наблюдается затвердевание их в холодильнике. В этом случае нужно прекратить подачу воды в холодильник; пар, поступающий через холодильник, как правило, расплавляет или оплавляет затвердевшее вещество и «пробивает» пробку. Включение холодильника следует производить очень осторожно, так как может треснуть внутренняя трубка холодильника. Если не удается «выбить пробку» паром, то следует протолкнуть ее длинной стеклянной палочкой. Перегонку ведут до тех пор, пока проба дистиллята при охлаждении не перестанет разделяться на две фазы. Как только начнет перегоняться одна вода, открывают зажим на тройнике. Затем прекращают нагревание парообразователя.

Если нагревание прекратить до открывания зажима на тройнике, произойдет затягивание жидкости из перегонной колбы в парообразователь. Перегретый водяной пар применяют при перегонке мало летучих веществ. Для получения перегретого водяного пара между перегонной колбой и парообразователем подключают пароперегреватель. Простейшим пароперегревателем может служить медный змеевик или металлический параллелепипед, через который по зигзагообразному каналу проходит пар. Пароперегреватель снабжен гильзой для термометра и нагревается горелкой до нужной температуры. Перегонную колбу при этом нагревают на бане, температура которой должна быть на 10—15 °С выше температуры перегретого пара.

Перегонка под уменьшенным давлением. Некоторые вещества при перегонке подвергаются частичному, а иногда и полному разложению при атмосферном давлении. Если перегонку вести при пониженном давлении, то температура кипения вещества понижается и возможность разложения вещества уменьшается. Вакуумную перегонку применяют, как правило, для веществ, кипящих выше 150 °С. Отдельные вещества выдерживают вообще непродолжительное нагревание, хотя они кипят и при обычном давлении ниже 150 °С. В этом случае также применяют перегонку в вакууме. Уменьшение давления вдвое по сравнению с атмосферным понижает температуру кипения на 15—20 °С. При остаточном давлении в 5—10 *мм рт. ст.* температура кипения вещества понижается на 100—150 °С.

С помощью номограммы (рис. 34) можно удобно и быстро графически определить значение температуры кипения веще-

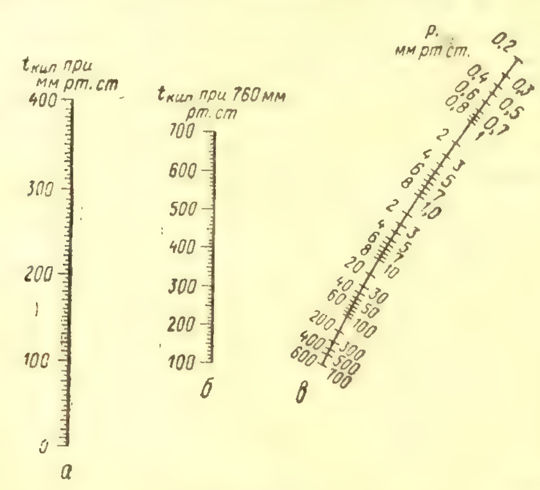


Рис. 34. Номограмма:
а — температура кипения в вакууме; *б* — температура кипения при атмосферном давлении; *в* — остаточное давление в *мм рт. ст.*

ства при любом остаточном давлении. Если провести на номограмме прямую линию так, чтобы она пересекала правую шкалу в точке, соответствующей остаточному давлению, среднюю шкалу — в точке, соответствующей температуре кипения вещества при атмосферном давлении, то точка пересечения прямой линии с левой шкалой будет соответствовать приблизительной температуре кипения вещества при данном остаточном давлении. Наиболее часто перегонку проводят при остаточном давлении в 2—50 *мм рт. ст.* Для создания пониженного давления в лабораториях применяют водоструйные насосы и ротационные масляные насосы. Вакуум, создаваемый водоструйным насосом, ограничен упругостью паров воды. В зависимости от температуры воды водоструйный насос понижает давление до 6—15 *мм рт. ст.* Ротационные масляные насосы дают разряжение до 0,05—0,1 *мм рт. ст.* Более глубокий вакуум — ниже 0,05 *мм рт. ст.* остаточного давления — можно достичь при употреблении ртутного или нормального диффузионного насоса.

Прибор для перегонки в вакууме состоит из перегонной колбы *1*, холодильника *4*, алонжа *5*, приемника *6*, термометра *3* и капилляра *2* (рис. 35).

При перегонке в вакууме следует применять только круглодонные колбы, так как плоскодонные колбы могут лопнуть под вакуумом, что приведет к взрыву.

Чаще всего для перегонки используют колбы Кляйзена, имеющие два горла и боковой отвод. Прямое горло закрывают резиновой пробкой с вставленной через нее стеклянной трубкой с оттянутым на конце тонким капилляром. Проходя-

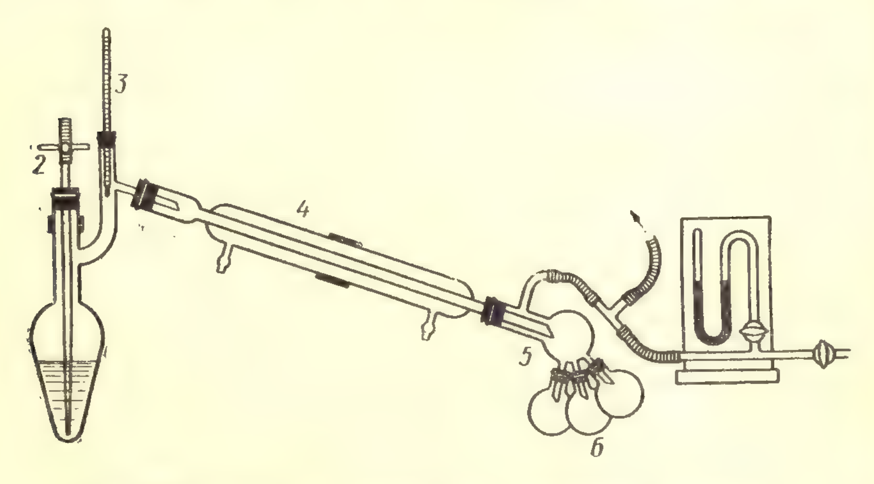


Рис. 35. Прибор для перегонки под уменьшенным давлением:
1 — перегонная колба; *2* — капилляр; *3* — термометр; *4* — холодильник; *5* — «паук»; *6* — приемник

щие через капилляр пузырьки воздуха или специально подаваемого инертного газа создают равномерное перемешивание и кипение жидкости без перегрева и переброса. Скорость подачи воздуха через капилляр регулируют винтовым зажимом, надетым на резиновую трубку, насаженную на стеклянную трубку. Во второе боковое горло колбы вставляют термометр на резиновой пробке. Шарик термометра, как обычно, должен быть расположен на 0,5 *см* ниже бокового отвода. Для более полного разделения веществ боковое горло колбы иногда делают удлиненным и накалывают его в виде елочного дефлегматора или снабжают насыпной насадкой. Для перегонки можно использовать также колбы Фаворского. Перегонную колбу соединяют резиновой пробкой с водяным холодильником. При перегонке высококипящих жидкостей (выше 130 °C) дистиллят можно охлаждать без холодильника, а в самом приемнике, который соединяют с перегонной колбой (рис. 36). Этим прибором пользуются для того, чтобы отогнать лишь одну фракцию. Приемниками при перегонке служат небольшие круглодонные колбы, соединенные с холодильником при помощи алонжа. Алонж должен иметь отвод для соединения его с вакуум-насосом. Однако и в этом случае можно отобрать лишь одну фракцию. Если необходимо отобрать следующую фракцию, кипящую при более высокой температуре, то перегонку временно прекращают и меняют приемник.

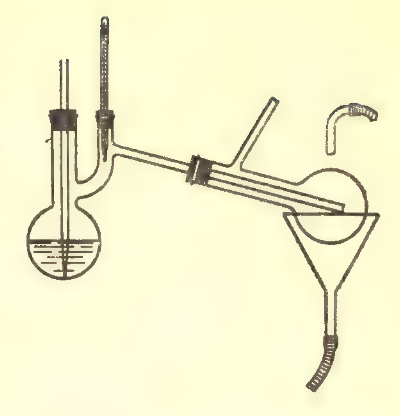


Рис. 36. Прибор для перегонки в вакууме высококипящих и малых количеств веществ

Для того чтобы не прерывать перегонку, применяют специальные алонжи — «пауки», имеющие несколько отводов, на которые герметично надеваются приемники, в виде круглодонных колбочек или пробирок. Для соединения всех частей прибора применяют толстостенные резиновые трубки (с толщиной стенок 4—6 *мм*) и резиновые пробки. Но лучше всего при вакуумной перегонке применять прибор на шлифах, так как при этом не происходит загрязнения дистиллята за счет соприкосновения его с резиной. Перед тем как надеть резиновую трубку на оплавленную стеклянную трубку, необходимо слегка смазать глицерином внутреннюю поверхность резиновой трубки или внешнюю поверхность стеклянной. Резиновые пробки также смазывают слегка глицерином и вставляют в отверстия приборов на $1/3$—$1/2$ высоты пробки. Как пробки, так и резиновые трубки должны плотно прилегать к стеклу, иначе

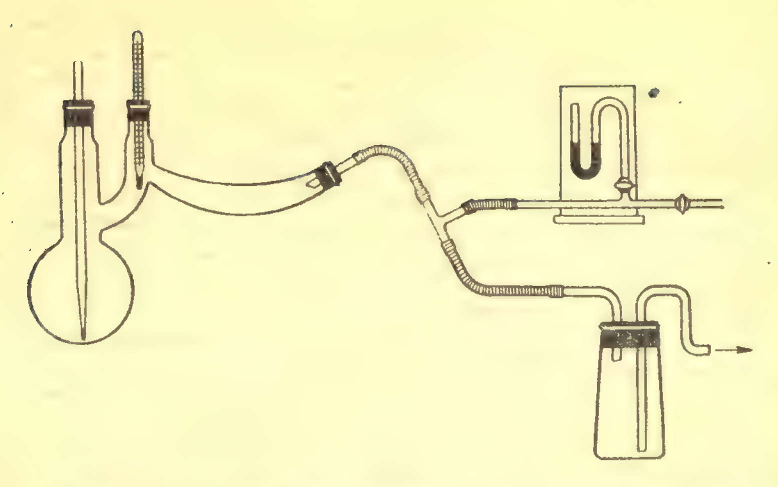


Рис. 37. Прибор для перегонки в вакууме твердых веществ

при откачивании воздуха в системе не будет создаваться должный вакуум.

Перегонку веществ, разлагающихся в присутствии воздуха, ведут в атмосфере инертного газа, пропуская его через капилляр.

Вещества, затвердевающие при комнатной температуре, можно перегонять в «саблевидных колбах». Однако в этом приборе можно отобрать только одну фракцию. В прямое горло колбы вставляют капилляр, в боковое горло — термометр, а на конец саблевидного отростка (рис. 37) надевают резиновую пробку с вставленной в нее трубкой для соединения с вакуум-насосом.

Если необходимо собрать две фракции, то тогда используют прибор, состоящий из перегонной колбы, воздушного холодильника, соединенного посредством тройника с двумя приемниками. Если дистиллят застывает в холодильнике, то его осторожно прогревают коптящим пламенем горелки, пока дистиллят не расплавится.

Нагревание перегонной колбы прибора ведут на бане (водяной, масляной, песчаной, воздушной, металлической). Колба должна быть погружена ниже уровня жидкости, находящейся в бане. Не следует нагревать колбы на асбестовых сетках или голым пламенем, так как это может привести к местному перегреву. Остаточное давление, при котором производят перегонку, измеряют укороченным ртутным манометром, присоединенным к системе. Если необходимо провести перегонку при давлении большем, чем дает вакуум-насос, то в систему непрерывно впускают воздух. Его подачу регулируют при помощи крана.

При работе под вакуумом необходимо между прибором и насосом ставить предохранительную склянку, чтобы избежать возможности переброса воды из насоса в прибор и манометр в случае изменения давления воды в водопроводе. При работе на масляном насосе необходимо между насосом и прибором ставить поглотительную систему, состоящую из колонок с активированным углем и гидроксидом натрия, а также ловушку для вымораживания летучих продуктов. Не рекомендуется отгонять растворители (эфир, спирт, бензол, воду и др.) на масляных насосах, так как при этом портится масло, что ведет к ухудшению работы насоса.

Работу на вакуум-установке ведут в защитных очках или защитной маске. При наличии вакуума в системе ни в коем случае нельзя делать какие-либо исправления в приборе.

Прежде чем начать перегонку в вакууме, необходимо проверить прибор на герметичность. К собранному прибору присоединяют шланг насоса, включают насос, поворотом крана перекрывают сообщение прибора с воздухом, закрывают зажимом подачу воздуха через капилляр и открывают кран на манометре. Если остаточное давление в системе оказывается большим, чем дает сам насос и чем необходимо для работы, то прибор проверяют на герметичность по частям.

Выключение вакуума происходит в обратном порядке по сравнению с включением.

После испытания прибора на герметичность можно наполнить колбу (не более чем на $1/2$ объема) перегоняемой жидкостью. Наливание жидкости следует вести через воронку, вставленную в боковое горло колбы ниже бокового отвода. Затем боковое горло закрывают резиновой пробкой с термометром и включают насос. После этого перекрывают краном сообщение с атмосферой, закрывают зажим на капиллярной трубке (доходящей почти до дна) так, чтобы через жидкость проходили маленькие пузырьки воздуха из капилляра со скоростью 3—5 пузырьков в секунду, и открывают кран у манометра. Только после того как установится постоянный вакуум в системе, можно начинать нагрев колбы, при этом кран у манометра закрывают. Как только вещество начинает перегоняться, открывают кран у манометра и проверяют остаточное давление. Вещество должно перегоняться со скоростью 2—3 капли в секунду. Чистое вещество гонится в интервале 1—2 °С. Во время перегонки при достижении нужных температур кипения собирают отдельные фракции, меняя приемники поворотом «паука». При отборе новой фракции проверяют манометром остаточное давление и отмечают температуру кипения.

Нельзя перегонять вещества досуха.

После окончания перегонки гасят горелку или плитку, удаляют баню и дают охладиться прибору. Затем при перекрытом

кране у манометра осторожно впускают воздух через капилляр. После этого осторожно открывают кран, соединяющий прибор и насос со средой. Когда давление в приборе выравнится, выключают насос, осторожно открывают кран у манометра и разбирают прибор.

Быстрый впуск воздуха в нагретый прибор может привести к взрыву вследствие образования взрывоопасной смеси воздуха с парами вещества.

Выключение вакуум-насоса до впуска воздуха в прибор приводит к перетягиванию масла из насоса в осушительные колонки и порче их, а в случае водоструйного насоса — к затягиванию воды в предохранительную склянку и в перегонную систему, что может испортить вещества.

В лабораторной практике большое применение находит упаривание жидкостей в вакууме, которое проводят при относительно низкой температуре и достаточно быстро. Наиболее эффективен способ упаривания с помощью роторных испарителей. Общий принцип работы испарителя заключается в том, что колба с упариваемой жидкостью, вращающаяся в наклонном положении вокруг своей оси, соединена с эффективным водяным холодильником и приемником дистиллята или с охлаждаемой ловушкой, а далее — с источником вакуума. При вращении колбы на внутренней поверхности ее постоянно образуется пленка жидкости, а внешняя поверхность колбы нагревается на бане. Благодаря большой поверхности испарение жидкости происходит очень быстро.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ВЕЩЕСТВА

Для каждого органического вещества характерны некоторые постоянные физические свойства. Наиболее легко определяются температура плавления и кипения, показатель лучепреломления, плотность. Перечисленные свойства вещества являются константами и могут служить критерием чистого вещества. Вещество можно считать достаточно чистым, если его константы не меняются при повторных очистках.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Температура плавления является характерной константой для твердого вещества. Обычно чистое вещество плавится в узком температурном интервале (колебания от десятых градуса до одного градуса). Содержание в веществе примесей часто сильно понижает температуру плавления. Этим свойством пользуются для идентификации двух веществ с одинаковой

температурой плавления. Для этого тщательно смешивают равные количества двух веществ (смешанная проба) и определяют температуру плавления смеси. Если температура плавления остается неизменной, то делают заключение об идентичности двух веществ. Если же при определении температуры плавления смешанной пробы наблюдается понижение температуры плавления, то это означает, что присутствуют два разных вещества. Однако надо иметь в виду, что изоморфные соединения, даже отличные по своему химическому строению, не обнаруживают понижения температуры плавления.

Определение температуры плавления производят в стеклянном капилляре с внутренним диаметром 1 *мм* и высотой в 40—50 *мм*. Один конец капилляра запаивают, осторожно внося его сбоку в пламя горелки. Капилляр вытягивают из нетугоплавкой стеклянной трубки диаметром 10—12 *мм*.

Небольшое количество перекристаллизованного вещества тонко измельчают на часовом стекле стеклянным «гвоздиком». Конец капилляра опускают в вещество. Для того чтобы переместить вещество на дно капилляра и плотно утрамбовать, капилляр с веществом бросают несколько раз запаянным концом вниз через стеклянную трубку длиной 50—70 *см*, поставленную вертикально на стекло или часовое стекло. Таким образом плотно набивают веществом (0,5 *см*) капилляр.

Для определения температуры плавления используют прибор с двойными стенками, состоящий из длинногорлой круглодонной колбы и полой широкой пробирки, куда вставляется термометр с капилляром (рис. 38). В колбу наливают серную кислоту или силиконовое масло, или дибутилфталат, или глицерин. Приборы, содержащие вышеуказанные жидкости, можно нагревать не выше 250 °С. Капилляр укрепляют на термометре резиновым колечком или проволочкой так, чтобы конец капилляра был на уровне или немного выше конца шарика термометра. Термометр закрепляют в горле пробирки на пробке с вырезом. Пробирка помещается на пробке в горле колбы. Следует обратить особое внимание, что внутреннее пространство колбы должно также сообщаться с атмосферой, поэтому необходимо на колбе сделать отвод или в пробке вырез.

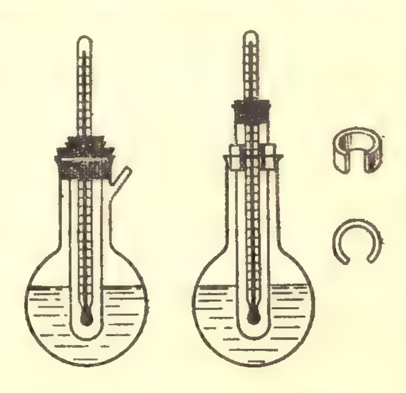


Рис. 38. Приборы для определения температуры плавления

При определении температуры плавления в приборах, содержащих жидкости, надо надеть защитные очки или маски.

Температуру плавления веществ, плавящихся выше 250 °С,

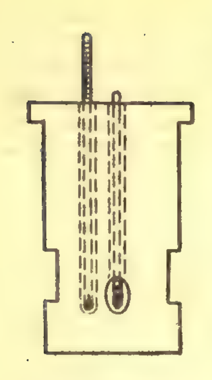


Рис. 39. Блок для определения температуры плавления

определяют в приборах с двойными стенками без жидкости или в специальных металлических блоках[1]. Блок представляет собой медный цилиндр с двумя вертикальными и одним горизонтальным каналом. В широкий вертикальный канал вставляют термометр, а в узкий — капилляр. Снизу блок нагревают горелкой. Через горизонтальный канал наблюдают за плавлением (рис. 39).

Приборы нагревают, повышая температуру на 5—10 °С в минуту, а вблизи с температурой плавления на 1—2 °С в минуту. Температурой плавления данного вещества считается температурный интервал от появления жидкой фазы до полного расплавления вещества. Чем вещество чище, тем этот интервал уже. Для чистых веществ он составляет 0,5 °С. Вещества, разлагающиеся при плавлении, вносят в нагретый прибор за 10—15° С до их температуры плавления. Возгоняющиеся вещества плавят в запаянных капиллярах. Можно предварительно примерно определить температуру плавления вещества. Для этого на шарик термометра насыпают небольшое количество вещества и, держа термометр в горизонтальном положении, медленно нагревают его на асбестовой сетке до расплавления вещества. Таким путем можно определить температуру плавления с точностью до 2—3 °С.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ

Всякое жидкое вещество характеризуется определенной постоянной температурой кипения. Для определения температуры кипения жидкость перегоняют в приборе для перегонки. Для индивидуального вещества собирают фракцию, кипящую в узком температурном интервале. Разность температур начала и конца перегонки не должна превышать 0,5 °С. При определении температуры кипения перегонку нужно вести медленно и лучше на банях, чтобы избежать перегрева. Кроме того, следует учитывать, что температура кипения зависит от давления, т. е. отклонение от нормального давления влияет на величину температуры кипения.

Для высококипящих жидкостей иногда требуется вносить поправку в найденную величину температуры кипения. Это связано с тем, что в некоторых случаях при перегонке не весь ртутный столбик термометра находится в парах жидкости и

[1] При определении температуры плавления высокоплавких веществ необходимо вносить «поправку на выступающий столбик ртути» (см. «Определение температуры кипения»).

часть столбика охлаждается внешним воздухом. При температурах до 100 °С эта ошибка незначительна, но она может доходить до 3—5 °С при температуре 200 °С и до 6—10 °С при 250 °С. Ошибка может быть исправлена прибавлением «поправки на выступающий столбик ртути». Поправка вычисляется по формуле:

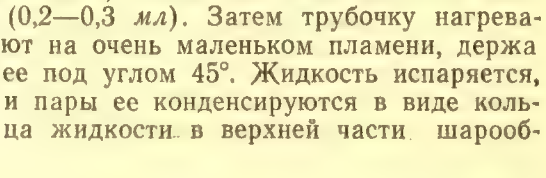
$$\Delta t = kn(t_1 - t_2),$$

где k — коэффициент линейного расширения ртути в стекле (он равен 0,000158 при температуре от 0 °С до 150 °С), n — длина выступающего столбика ртути, не нагреваемого парами жидкости, t_1 — температура, показываемая термометром, t_2 — средняя температура выступающего столбика. Температура t_2 определяется вспомогательным термометром, помещенным сбоку так, чтобы шарик его находился посредине выступающего столбика. Вспомогательный термометр должен плотно прилегать к основному термометру (рис. 40).

Более точно определяют температуры кипения с помощью эбулиометров. Однако этот метод используется лишь в точных физико-химических исследованиях.

При работе с небольшими количествами веществ определяют температуры кипения по Сиволобову. Жидкость предварительно можно перегнать в трубочке Эмиха (рис. 41), представляющей собой пробирку диаметром 8—10 *мм*, длиной 50—60 *мм*.

На дно трубки помещают немного прокаленного волокнистого асбеста и прибавляют внутрь трубочки перегоняемую жидкость в таком количестве, чтобы она впиталась в асбест



(0,2—0,3 *мл*). Затем трубочку нагревают на очень маленьком пламени, держа ее под углом 45°. Жидкость испаряется, и пары ее конденсируются в виде кольца жидкости в верхней части шарооб-

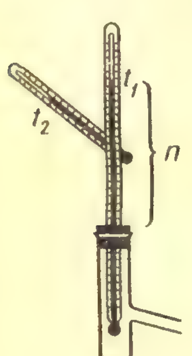


Рис. 40. «Поправка на выступающий столбик ртути»:

n — длина выступающего столбика ртути; t_1 — температура, показываемая термометром; t_2 — средняя температура выступающего столбика

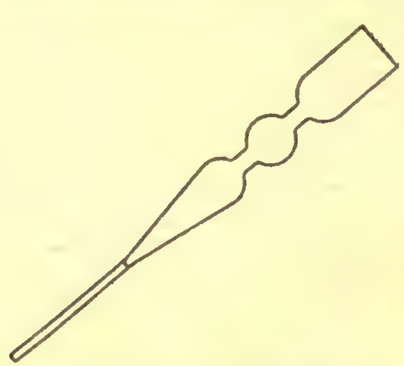


Рис. 41. Трубка Эмиха

разного расширения. После этого нагревание прекращают и трубку переводят в горизонтальное положение. В шарообразном расширении собирается конденсат, который отсасывают капиллярной пипеткой и переносят в капилляр для определения температуры кипения по Сиволобову.

Определение температуры кипения полумикроколичеств вещества по Сиволобову. В трубочку, запаянную с одного конца, с внутренним диаметром 3—4 *мм* и длиной 4—5 *см* помещают 0,2—0,3 *мл* перегнанной жидкости. В нее же вставляют тонкий капилляр, запаянный с верхнего конца, длиной 7—10 *см* и диаметром 0,2—0,5 *мм*. Трубочку прикрепляют к термометру подобно тому, как это делают при определении температуры плавления. Термометр помещают в прибор для определения температуры плавления. При медленном постепенном нагревании наблюдается выделение пузырьков воздуха из внутреннего капилляра. Когда выделение пузырьков становится быстрым, почти непрерывным, то считают, что жидкость закипела. Температура, при которой началось бурное выделение пузырьков, считается температурой кипения. Однако для более точного определения температуры кипения фиксируют тот момент, когда при охлаждении жидкости прекратится выделение пузырьков. Для этого прибор перестают нагревать в тот момент, когда выделение пузырьков становится непрерывным, дают прибору охладиться, отмечая температуру, при которой выделение пузырьков внезапно прекратится. Эта температура и является температурой кипения жидкости. При определении температуры кипения важно нагревание вести очень медленно, постепенно. В области, близкой к температуре кипения, жидкость не должна сильно перегреваться, иначе жидкость из трубки выкипает раньше, чем успевает охладиться прибор.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ

Определяют плотность жидкости в пикнометре емкостью 2 *мл* (рис. 42). Пикнометр тщательно моют несколько раз ацетоном, спиртом, эфиром. После чего просушивают в сушильном шкафу или продуванием воздуха резиновой грушей, снабженной трубкой с капилляром, который вводят внутрь пикнометра. Сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах при комнатной температуре. Затем определяют «водное число пикнометра», которое является постоянным для каждого пикнометра. Для этого определяют массу воды в объеме данного пикнометра и приводят его к массе воды при 4 °С. Предварительно дистиллированную воду кипятят в стаканчике в течение 10—15 *мин* для удаления растворенного в ней воздуха и, охладив воду, наполняют ею пикнометр с помощью резиновой груши, снабженной трубкой с капилляром. Уровень жидкости

должен быть на 0,3—0,5 *см* выше метки на шейке пикнометра. Затем пикнометр закрепляют в держателе и помещают в термостатированный стакан с водой так, чтобы уровень жидкости в шейке пикнометра был ниже уровня воды в стакане. В стакан помещают термометр и поддерживают при перемешивании температуру 20 °С. Через 20 *мин* уровень воды в шейке пикнометра доводят до метки, отбирая лишнюю воду с помощью капилляра или свернутой в жгутик фильтровальной бумагой. Затем пробку и шейку пикнометра тщательно вытирают фильтровальной бумагой. Пикнометр вынимают из стакана, закрыв пробкой, тщательно вытирают снаружи. Оставляют у аналитических весов на 20—25 *мин*, после чего взвешивают. Полученную массу воды в объеме пикнометра при 20 °С приводят к массе воды при 4 °С:

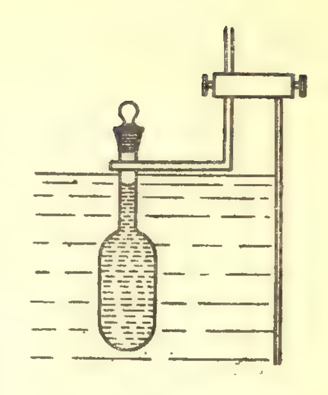


Рис. 42. Определение плотности жидкости

$$\frac{\text{Масса воды в объеме пикнометра при } 20°\text{C}}{\text{Масса воды в объеме пикнометра при } 4°\text{C}} = \frac{\text{Масса 1 } мл \text{ воды при } 20°\text{C}}{\text{Масса 1 } мл \text{ воды при } 4°\text{C}}$$

Полученная величина является «водным числом» или «водной константой» пикнометра. Эта величина может быть заранее определена для каждого пикнометра.

Для установления плотности исследуемой жидкости взвешивают сухой, чистый пикнометр и сверяют его массу с массой, определенной при вычислении «водной константы». Затем пикнометр наполняют исследуемой жидкостью и взвешивают ее в объеме пикнометра, как описано выше, с соблюдением тех же приемов, что и при определении «водной константы». Отношение массы вещества в объеме данного пикнометра к величине «водной константы» и есть плотность данного вещества.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Показатель преломления относится к важным физическим константам вещества и может быть использован для идентификации жидких веществ и проверки их чистоты. Показатель преломления зависит от температуры, причем с ростом температуры величина его падает. Кроме того, он меняется в зависимости от длины волны света и концентрации раствора.

Обычно показатель преломления дается для спектральной линии желтого натриевого пламени. При обозначении величины показателя преломления указывают индексами температуру и длину волны, например, h_D^{20}.

Показатель преломления определяют с помощью рефрактометра. В основу метода определения положен принцип, что при прохождении монохроматического света через границу раздела двух различных сред происходит отклонение света. Причем измеряют угол полного внутреннего отражения. Во время измерения следует поддерживать постоянную температуру с точностью до ±0,2 °С с помощью термостата. Для жидких органических веществ показатель преломления колеблется от 1,3 до 1,8. Обычно на лабораторном рефрактометре показатель преломления определяют до четвертого знака после запятой.

Значение показателя преломления часто используется для нахождения величины молекулярной рефракции MR_D, являющейся также характеристикой вещества

$$MR_D = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d},$$

где M — молекулярная масса вещества, d — его плотность, n — показатель преломления.

ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ И ИХ ОЧИСТКА

Эфир диэтиловый (эфир, серный эфир). Температура кипения 34,6 °С, n_D^{20} 1,3527, $d^{15}{}_4$ 0,7192. Эфир широко применяется для экстрагирования органических веществ и для синтеза с применением элементоорганических соединений. Эфир образует азеотропную смесь с водой, кипящую при 34,15 °С и содержащую 1,26% воды. Технический эфир содержит, кроме воды, этиловый спирт, ацетальдегид. При долгом хранении и на свету может содержать пероксиды. Для их обнаружения несколько миллилитров эфира встряхивают с равным по объему количеством 2-процентного раствора иодида калия, подкисленного разбавленной соляной кислотой. При наличии пероксидов эфирный слой окрашивается в бурый цвет, а раствор крахмала дает синее окрашивание.

Перед перегонкой эфира необходимо разрушить пероксиды, так как при перегреве колбы они могут взорваться.

Для получения абсолютного эфира, не содержащего воды и других примесей, эфир встряхивают с 5-процентным раствором свежеприготовленного железного купороса, содержащего небольшое количество серной кислоты для удаления пероксидов. На 1 *л* эфира требуется примерно 100 *мл* раствора. За-

тем эфир промывают 0,5-процентным раствором перманганата для превращения ацетальдегида в уксусную кислоту. Далее эфир промывают 5-процентным раствором щелочи и водой. Промытый водой эфир высушивают при многодневном стоянии его над прокаленным хлоридом кальция, взятым в количестве 10% от массы эфира. Склянку можно закрывать только корковой пробкой. После этого эфир фильтруют через складчатый фильтр в темную сухую склянку, куда также помещают тонко нарезанный натрий (0,5—1% от массы эфира). Склянку закрывают корковой пробкой, снабженной хлоркальциевой трубкой, и оставляют стоять на несколько дней. Перед работой высушенный эфир перегоняют в приборе для перегонки с дефлегматором в присутствии нескольких кусочков свеженарезанного натрия. Приемник соединяют с холодильником при помощи алонжа с отводом, снабженным хлоркальциевой трубкой. Для работ с особо повышенными требованиями к эфиру последний можно перегнать над небольшим количеством алюмогидрида лития.

Ни при каких условиях нельзя перегонять эфир на открытом пламени и поблизости с открытым пламенем.

Петролейный эфир, бензин, лигроин. Петролейный эфир, бензин, лигроин представляют собой смесь различных алифатических углеводородов и характеризуются различными температурами кипения. Петролейный эфир имеет температуру кипения: а) 30—50 °С, б) 40—60 °С, в) 45—70 °С; бензин — температуру кипения 70—90 °С; лигроин — температуру кипения 90—110 °С.

Названные растворители не должны содержать примеси ненасыщенных и ароматических углеводородов. Присутствие ненасыщенных углеводородов легко обнаруживают по обесцвечиванию разбавленного (2—3-процентного) раствора брома в четыреххлористом углероде или разбавленного водного (2-процентного) раствора перманганата калия. Для обнаружения примеси непредельных углеводородов 0,5 *мл* петролейного эфира, лигроина или бензина растворяют в четыреххлористом углероде и прибавляют по каплям 2-процентного раствора брома в четыреххлористом углероде до тех пор, пока окраска брома не будет сохраняться в течение минуты. Пробу с перманганатом калия делают следующим образом: в пробирку вносят 2 *мл* 2-процентного водного раствора перманганата калия и прибавляют туда 1—2 капли испытуемой жидкости. Пробирку встряхивают в течение 10—20 *сек.* Проба считается отрицательной, если обесцвечивание не наступит в течение 1 *мин.*

Очистку от ненасыщенных углеводородов проводят встряхиванием в течение 20—30 *мин* с двумя-тремя порциями концентрированной серной кислоты, взятой в количестве 10% от объема жидкости. Встряхивание лучше вести на механической

качалке в толстостенной склянке с притертой пробкой, хорошо привязав пробку и обернув склянку полотенцем. После обработки каждой порцией кислоты делают пробу с перманганатом калия в 10-процентной серной кислоте, как это описано выше. Ароматические углеводороды частично удаляются при встряхивании с серной кислотой лигроина и бензина. Для окончательного удаления ароматических соединений производят обработку олеумом при встряхивании. Затем очищаемый растворитель промывают водой, 10-процентным раствором щелочи, снова водой и высушивают хлоридом кальция (10—15% от объема жидкости) в склянке с корковой пробкой в течение нескольких дней. Затем перегоняют над натрием в приборе для перегонки, защитив приемник хлоркальциевой трубкой от попадания влаги воздуха.

Нельзя перегонять петролейный эфир, бензин, лигроин на открытом пламени. Углеводороды огнеопасны и образуют с воздухом взрывчатые смеси.

Этиловый спирт (этанол). Температура кипения 78,33 °C, n_D^{20} 1,3616. Этиловый спирт — хороший растворитель различных органических соединений. Смешивается с водой, эфиром, хлороформом, бензолом в любых отношениях.

Обычный спирт — ректификат — это азеотропная смесь с водой, содержащая 4,4% воды, температура кипения этой смеси 78,18 °C. Синтетический этиловый спирт загрязнен уксусным альдегидом, ацетоном. Спирт, полученный брожением, содержит высшие спирты (сивушные масла). В качестве денатурирующих веществ употребляют пиридин, метиловый спирт, бензин.

Существует несколько способов обезвоживания — абсолютирования спирта.

Азеотропная перегонка с бензолом. Азеотропная смесь, кипящая при 64,85 °C, содержит 18,5% спирта, 74,1% бензола и 7,4% воды.

Обезвоживание с помощью прокаленного оксида кальция. На 1 *л* 95,6-процентного спирта берут 250 *г* прокаленного оксида кальция. Смесь кипятят 6 *ч* в колбе с обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой. Затем спирт перегоняют в колбе с дефлегматором и нисходящим холодильником в приемник, защищенный от влаги воздуха хлоркальциевой трубкой. Получается 99,5-процентный спирт.

Обезвоживание с помощью магния. В колбу, снабженную обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, помещают 5 *г* стружек магния, 0,5 *г* иода, 75 *мл* 99-процентного спирта и смесь нагревают до начала бурной реакции. После окончания бурной реакции смесь нагревают до полного растворения магния, после чего прибавляют еще 900 *мл* 99-процентного спирта. Смесь нагревают 30 *мин*, а затем спирт отгоняют в приемник, защищенный хлоркальциевой трубкой.

Первые 25 *мл* дистиллята отбрасывают. Этим методом получают 99,95-процентный спирт.

Такой спирт очень гигроскопичен!

Обезвоживание с помощью натрия и диэтилфталата (диэтилоксалата):

$$2\,C_2H_5OH + 2\,Na \rightarrow 2\,C_2H_5ONa + H_2$$

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + NaOH$$

Сдвиг равновесия происходит за счет удаления щелочи при взаимодействии с диэтилфталатом (диэтилоксалатом):

$$C_6H_4(COOC_2H_5)_2 + 2NaOH \rightarrow C_6H_4(COONa)_2 + 2C_2H_5OH$$

В колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 1 *л* 99,5-процентного этанола и 7 *г* натрия. После растворения натрия прибавляют 27,5 *г* диэтилфталата и кипятят 1 *ч*. Затем спирт отгоняют в защищенный от влаги приемник. Первые порции спирта отбрасывают. Содержание воды в таком спирте 0,01—0,05%. Вместо диэтилфталата можно использовать этилформиат (40 *г*) или диэтилоксалат (25 *г*).

Этиловый спирт огнеопасен и образует с воздухом взрывоопасные смеси (2,6—18,9% спирта по объему).

Метиловый спирт (метанол). Температура кипения 64,7 °С, n_D^{20} 1,3286. Поступающий в продажу метиловый спирт содержит до 0,6% ацетона и до 1% воды.

Для получения безводного метилового спирта его перегоняют с дефлегматором и обезвоживают с помощью магния (см. этиловый спирт). Для удаления содержащегося в спирте ацетона смесь 500 *мл* метанола, 25 *мл* фурфурола, 60 *мл* 10-процентного едкого натра нагревают с обратным холодильником 6—12 *ч*. Затем спирт отгоняют, применяя дефлегматор или насадку, и обезвоживают, как указано выше.

Метиловый спирт весьма ядовит и огнеопасен. Отравление метиловым спиртом может наступить при вдыхании его паров, при проникновении через кожные покровы и особенно при приеме внутрь. Принятие внутрь 10—15 *г* метилового спирта вызывает тяжелейшие отравления, приводящие к параличу, слепоте и даже смерти.

Все работы с метиловым спиртом должны вестись в соответствии со специальной инструкцией.

Метанол огнеопасен и образует с воздухом взрывоопасные смеси (5,5—36,5% метанола по объему).

Бензол. Температура кипения 80,1 °С, температура плавления 5,5 °С, n_D^{20} 1,5010. Обычно бензол содержит до 0,15% тиофена. Бензол с водой образует азеотропную смесь, кипящую при 69,25 °С и содержащую 91,16% бензола. С водой и этиловым спиртом образует тройную азеотропную смесь (см. этиловый спирт).

Азеотропной перегонкой обезвоживают бензол. При перегонке бензола, после того как будет собрано 10% дистиллята, в приемник начинает поступать бензол, который можно считать безводным.

Можно обезвоживать бензол кипячением с металлическим натрием с последующей отгонкой бензола над натрием.

Присутствие тиофена в бензоле открывают с помощью индофениновой реакции с изатином. Раствор 10 *мг* изатина в 10 *мл* концентрированной серной кислоты встряхивают с 3 *мл* бензола. Появление через некоторое время сине-зеленой окраски указывает на наличие тиофена.

Для очистки бензола от тиофена технический бензол встряхивают 20—30 *мин* на механической качалке с несколькими порциями концентрированной серной кислоты (10% по объему), пока кислотный слой не будет оставаться бесцветным (см. петролейный эфир). Потом бензол промывают водой, затем 10-процентным раствором щелочи, снова водой, сушат хлоридом натрия и перегоняют над натрием.

Бензол — сильный яд. Вдыхание паров бензола вызывает сильное отравление, ведущее иногда к смерти. При попадании на кожу легко всасывается в организм. Бензол огнеопасен, и пары его дают взрывоопасные смеси (0,8—8,6% бензола по объему).

Ацетон. Температура кипения 56,2 °С, n_D^{20} 1,3591. Технический ацетон содержит примесь воды, метилового спирта, уксусной кислоты. Очистку можно производить несколькими способами. Ацетон нагревают (с обратным холодильником) с небольшим количеством порошкообразного перманганата калия, который вводят маленькими порциями до появления устойчивой фиолетовой окраски. Затем добавляют безводный поташ. Смесь фильтруют и фильтрат перегоняют.

Можно осушить ацетон при стоянии его в течение 1—2 *ч* над оксидом фосфора (V) с последующей перегонкой его над свежей порцией осушителя. Иногда для осушения ацетона применяют безводный хлорид кальция.

Ацетон огнеопасен и образует с воздухом взрывоопасные смеси (1,6—15,3% ацетона по объему).

Диоксан. Температура плавления 12 °С, температура кипения 101,5 °С, n_D^{20} 1,4224. Технический продукт содержит примеси уксусной кислоты, воды, этиленацеталь уксусного альдегида (ацеталь этиленгликоля) и пероксиды.

Способ очистки диоксана выбирают в зависимости от степени его загрязнения. Для определения степени загрязненности небольшую пробу диоксана нагревают с натрием. Если натрий реагирует в незначительной степени и не образуется коричневого осадка, то диоксан перегоняют лишь 1—2 раза над натрием. Наоборот, если диоксан при реакции с натрием образует коричневый осадок, то нужно произвести тщательную очистку диоксана. Для удаления пероксидов и уксусной кислоты технический диоксан кипятят с порошкообразным едким кали 6 *ч* в колбе с обратным холодильником (65—70 *г* едкого кали на 1 *л* диоксана). Последующую обработку диоксана производят для очистки его от ацеталя и уксусного альдегида. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и газоподводящей трубкой, доходящей до дна колбы, помещают 1 *л* диоксана, 14 *мл* концентрированной соляной кислоты в 100 *мл* воды. Смесь кипятят в течение 12 *ч*, пропуская через нее слабый ток азота для удаления уксусного альдегида. Затем жидкость охлаждают и постепенно при перемешивании добавляют небольшими порциями твердый гидроксид калия до прекращения растворения его. Выделившийся верхний слой диоксана отделяют в делительной воронке, после чего оставляют на сутки стоять над твердым гидроксидом калия. Затем диоксан переливают в колбу, снабженную обратным холодильником, и кипятят его над 5—7 *г* металлического натрия в течение 6—12 *ч*, пока поверхность натрия будет оставаться блестящей. Если во время кипячения весь натрий прореагировал, то следует добавить новую порцию натрия. Затем диоксан перегоняют над натрием из колбы, снабженной дефлегматором с термометром и нисходящим холодильником. При охлаждении холодильника холодной водой (ниже 10 °С) следует следить за тем, чтобы во время перегонки диоксан не выкристаллизовался в трубке холодильника.

Диоксан огнеопасен, поэтому при работе с ним необходимо соблюдать осторожность. С воздухом он образует взрывоопасные смеси (1,97—25% диоксана по объему). Относится к вредным для здоровья веществам. При его хранении легко образуются пероксиды.

Тетрагидрофуран. Температура кипения 65,4 °С, n_D^{20} 1,4070. Тетрагидрофуран неограниченно смешивается с водой и всеми обычными органическими растворителями. Азеотропная смесь с водой кипит при 63,2 °С и содержит 94,6% тетрагидрофурана. Склонен к образованию пероксидов, как и диэтиловый эфир. Высушивать его можно так же, как диоксан. Для приготовления абсолютного тетрагидрофурана водный тетрагидрофуран встряхивают с твердым сухим едким кали в таком количестве, чтобы отслоившийся водный слой содержал 50% щелочи. К отделенному тетрагидрофурану прибавляют еще твердое едкое кали ($^1/_7$ по массе) и смесь кипятят 1 *ч* с об-

ратным холодильником. Затем тетрагидрофуран перегоняют, отбрасывая 15% первой фракции, и оставляют 20% остатка. Собранную среднюю фракцию кипятят над металлическим натрием, а затем перегоняют над ним.

Тетрагидрофуран склонен к образованию пероксидов, поэтому необходимо проверять его на присутствие пероксидов.

Этилацетат (уксусноэтиловый эфир). Температура кипения 77,1 °C, n_D^{25} 1,3701. Технический продукт содержит примесь воды, спирта, уксусной кислоты. Этилацетат очищают, встряхивая его с равным объемом 5-процентного раствора гидрокарбоната натрия, затем насыщенным раствором хлорида кальция, высушивают безводным сульфатом магния или натрия и перегоняют. При повышенных требованиях к препарату его перегоняют над оксидом фосфора (V).

Уксусноэтиловый эфир огнеопасен и образует взрывчатые смеси с воздухом (2,2—11,4% этилацетата).

Хлороформ. Температура кипения 61,2 °C, n_D^{20} 1,4455. Хлороформ образует тройную азеотропную смесь с водой (3,5%) и этиловым спиртом (4%), кипящую при 55,5 °C. Технический хлороформ содержит ~1% этилового спирта, прибавленного в качестве стабилизатора для связывания фосгена, образующегося при фотолизе хлороформа. Для очистки хлороформ встряхивают с несколькими порциями концентрированной серной кислоты (5% по объему), заменяя кислоту свежей, пока она не перестанет окрашиваться при повторных встряхиваниях смеси. Затем хлороформ многократно промывают водой при встряхивании, сушат безводным поташом и перегоняют над небольшим количеством оксида фосфора (V). На свету хлороформ под действием кислорода воздуха разлагается с образованием фосгена и хлороводорода, поэтому хлороформ следует хранить в темной склянке.

Нельзя хлороформ сушить и перегонять над натрием, так как может произойти взрыв.

Пары хлороформа действуют наркотически.

Четыреххлористый углерод. Температура кипения 76,8 °C, n_D^{20} 1,4603. Четыреххлористый углерод образует азеотропную смесь с водой, содержащую 4,5% воды и кипящую при 66 °C. Тройная азеотропная смесь с водой (4,3%) и этиловым спиртом (9,7%) кипит при 61,8 °C.

Технический четыреххлористый углерод может содержать до 4% сероуглерода. Для очистки четыреххлористого углерода 1 *л* его перемешивают 30 мин при 50—60 °C с раствором 60 *г* едкого кали в 60 *мл* воды и 100 *мл* спирта. Обработку повторяют 2—3 раза, затем слой органических веществ промывают водой и небольшими количествами (5%) концентрированной серной кислоты до тех пор, пока кислота не перестанет окрашиваться. Затем снова промывают водой, высуши-

вают хлоридом кальция и перегоняют. Для окончательной сушки четыреххлористого углерода можно покипятить его несколько часов над оксидом фосфора (V) и перегнать.

Хорошие результаты дает обезвоживание четыреххлористого углерода при азеотропной перегонке. Вода удаляется с первыми порциями дистиллята. Жидкость считается безводной, если она становится прозрачной.

Четыреххлористый углерод ядовит, вызывает раздражение слизистых оболочек, головокружение, судороги, потерю сознания. Его нельзя сушить натрием, так как происходит взрыв.

Пиридин. Температура кипения 115,6 °С, n_D^{20} 1,5100. Пиридин смешивается с водой, спиртом, эфиром во всех отношениях. Образует азеотропную смесь с водой, кипящую при 94 °С и содержащую 57% пиридина.

Для получения сухого пиридина кипятят чистый продукт над кусочками едкого кали, закрыв конец обратного холодильника хлоркальциевой трубкой. Затем пиридин перегоняют с хорошим дефлегматором или с колонкой над едким кали, собирая фракцию 114—116 °С в приемник, защищенный от попадания влаги воздуха хлоркальциевой трубкой. Для получения чистого, сухого пиридина из технического его кипятят с сухим едким кали, фракционируют, а затем обрабатывают кислым водно-спиртовым раствором хлорида цинка. В смесь, приготовленную из раствора 424 *г* хлорида цинка в 365 *мл* воды, 173 *мл* концентрированной серной кислоты, 345 *мл* 95,6-процентного этилового спирта, прибавляют при перемешивании 500 *мл* свежеперегнанного пиридина. Выпавший осадок $ZnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ отфильтровывают и дважды перекристаллизовывают из абсолютного этилового спирта. Для выделения свободного пиридина соль разлагают раствором щелочи (на 100 *г* продукта 26,7 *г* гидроксида натрия в 40 *мл* воды). Выделившийся пиридин отделяют фильтрованием, высушивают кипячением с твердым гидроксидом калия или оксидом бария. Затем пиридин фракционируют.

Пиридин ядовит. Вдыхание его паров приводит к тошноте, желудочным коликам, расстройству нервной системы. Он образует взрывчатую смесь с воздухом (1,8—12,5% пиридина по объему).

ВЕДЕНИЕ РАБОЧЕГО ЖУРНАЛА

При выполнении лабораторных работ студент должен познакомиться с основными методами, используемыми при получении органических веществ, научиться выделять и очищать образующиеся вещества, определять их константы. Студент должен сознательно выполнять работу: понимать, чем обусловлен выбор тех или иных условий реакции, выбор данного прибора, научиться ясно и точно описывать проведенные опыты.

Для записей необходимо иметь лабораторный журнал. Все записи в журнале производят на правой стороне листа. На левой стороне листа делают рисунки приборов, вычисления для таблицы 7 (работают без черновиков!), расчет выхода продукта. Кроме того, преподаватель вносит замечания по плану проведения синтеза также на левой стороне журнала.

Ниже приводится схема, по которой оформляются синтезы в рабочем журнале.

РАБОТА № ...

Синтез ______________________________
(название синтезируемого вещества)

Литературный источник ______________________________
(фамилия и инициалы автора, название руководства,
____
издательство, год издания, страница)

Работа начата ______________________________
(дата)

Основная реакция ______________________________
(уравнения промежуточных реакций с коэффициентами
____
и суммарное уравнение для расчета выхода продукта)

Побочные реакции ______________________________
(перечислить побочные реакции, написать их уравнения)

Работа окончена ______________________________
(дата)

Препарат сдан ______________________________
(подпись лаборанта)

Работа принята ______________________________
(подпись преподавателя)

Ниже приведен пример расчета синтеза и составления рабочего плана

Таблица 7

Расчет синтеза

Исходные вещества				Количество веществ, требуемых				Избыток	
				по методике					
названия реактивов и формулы	молекулярная масса	константы из справочника (темп. кип., пл., плотн.)	концентрация	(в молях)	(в г) 100%	данной концентрации	по уравнению (в молях)	(в молях)	(в %)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

В графу 3 помещают данные из справочника. Расчетную таблицу начинают заполнять с 6 и 7-й граф: цифры берут из методики. Если количества веществ указаны в миллиграммах, то их переводят в граммы (как указывалось выше, все вычисления проводят на левой стороне листа рабочего журнала). Если необходимо получить иное количество вещества по сравнению с методикой, то нужно сделать перерасчет, пропорцио-

нально уменьшая или увеличивая количества веществ. Затем заполняют графы 5 и 8. На основании сделанных записей нетрудно сделать вывод о соответствии молярных отношений веществ, указанных в руководстве, со стехиометрическим уравнением и найти, какие вещества берутся в избытке. В 10-ю графу вписывается избыток в процентах по отношению к количеству в графе 8. Ниже в качестве примера приведен расчет синтеза бромистого этила (табл. 9).

План синтеза

План работы разбивают на четыре раздела: 1) приготовление исходных реактивов и собирание прибора; 2) проведение реакции; 3) отделение полученного вещества от сопутствующих веществ; 4) очистка вещества.

В каждом разделе подробно, по пунктам описывают все операции, которые предстоит выполнить. На каждом этапе работы указывают количества используемых веществ. Особое внимание уделяют технике безопасности (правилам работы с легко воспламеняющимися, вызывающими ожоги веществами и т. п.).

Приборы в плане не описывают, а на левой стороне страницы рисуют их схемы с указанием объема колб, вида бань, типа холодильников и др.

В конце плана необходимо указать ожидаемое количество вещества согласно методике и константы этого вещества.

Расчет синтеза и план работы обязательно утверждаются (подписываются) преподавателем.

Отчет

Отчет составляют во время выполнения работы. Он не должен быть повторением плана. В отчете нужно указывать, что наблюдается при выполнении всех пунктов. Экспериментатор должен отмечать все изменения, происходящие в смеси (разогревание, охлаждение, помутнение, изменение цвета и т. п.). При очистке веществ следует указывать изменение внешнего вида очищаемого вещества и изменение его констант. При перекристаллизации твердого вещества необходимо указывать его количество до и после кристаллизации, количество использованного растворителя, способ кристаллизации. При очистке жидкого вещества указывают способ фракционирования, число фракций, интервалы температур разгонки, массу фракций.

Необходимо указывать продолжительность отдельных операций, а также ту стадию работы, на которой она была прервана и сколько времени длился этот перерыв. Если экспериментатор что-то меняет в методике, делает какие-то отступления от нее, то необходимо в отчете все это указать и сделать

Таблица 8

Константы и выход продукта реакции

Название и формула полученного вещества	Константы вещества		Выход вещества		
	установленные в работе	по литературным данным	(в г)	%	
				от теоретического	от указанного в методике

вывод о последствиях этого изменения.

В отчете также подробно описывают механизм реакции и дают пояснения к работе, например, отмечают, какие способы были применены в данной работе для смещения равновесия обратимой реакции. Почему при реакциях этерификации минеральная кислота добавляется в реакционную смесь в небольшом количестве как катализатор? Почему избыток ее приводит к снижению выхода продукта? По какой причине реакционную смесь нельзя нагревать выше указанной в методике температуры?

В конце отчета составляют таблицу констант и выхода синтезируемого вещества (табл. 8).

Работа №...
Синтез бромистого этила

Литературный источник: Голодников Г. В. Практические работы по органическому синтезу. Изд-во Ленинградского университета, 1966, стр. 145, I способ.

Работа начата 10 ноября 1973 г.

Основная реакция.

Уравнения промежуточных реакций:

$$C_2H_5OH+HOSO_3H \rightleftharpoons C_2H_5OSO_3H+H_2O$$
$$H_2SO_4+KBr \rightleftharpoons KHSO_4+HBr$$
$$C_2H_5SO_3H+HBr \rightarrow C_2H_5Br+H_2SO_4$$

Суммарное уравнение реакции (для расчета выхода бромистого этила):

$$C_2H_5OH+H_2SO_4+KBr \rightleftharpoons C_2H_5Br+KHSO_4+H_2O$$

Побочные реакции и их уравнения:

1) Образование диэтилового эфира:

$$C_2H_5OH+H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5OSO_3H+H_2O$$
$$C_2H_5OSO_3H+C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OC_2H_5+H_2SO_4$$

2) Окисление бромоводорода серной кислотой:

$$2\,HBr+H_2SO_4 \rightleftharpoons Br_2+SO_2+2\,H_2O$$

Таблица 9

Расчет синтеза бромистого этила

Исходные вещества				Количества веществ, требуемых				Избыток	
				по методике			по уравнению		
названия реактивов и формулы	молекулярная масса	константы из справочника	концентрация	(в молях)	(в г) 100%	(в г) данной концентрации	(в молях)	в молях	в %
Этанол C_2H_5OH	46	Темп. кип. 78,3°C, $d=0,8$	95,5%	0,54	24,8	(33 *мл*) 26,07	1(0,25)	0,29	116
Серная кислота H_2SO_4	98	$d=1,84$	98%	0,60	59,5	(33 *мл*) 60,7	1(0,25)	0,36	136
Бромид калия KBr	119	—	—	0,25	30,0	—	1(0,25)	—	—

План синтеза бромистого этила

I. Приготовление исходных реактивов и собирание прибора

1. Собрать прибор (рис. 1)[1]. (На левой стороне рабочего журнала рисуют схему прибора для получения бромистого этила, см. рис. 43 на стр. 76.)

2. В реакционную колбу вносят 33 *мл* концентрированной серной кислоты и при постоянном помешивании быстро добавляют к ней 33 *мл* этилового спирта. Охлаждают смесь до комнатной температуры (раствор 1).

3. К раствору 1 осторожно (при внешнем охлаждении водой) прибавляют 20 *мл* ледяной воды (раствор 2).

4. Измельчают в ступке 30 *г* бромида калия.

II. Проведение реакции

1. Добавляют 30 *г* бромида калия к раствору 2. Нагревают реакционную смесь на песчаной бане до прекращения отгонки бромистого этила, который опускается на дно приемника в виде тяжелых маслянистых капель.

---

[1] Приводятся номера рисунков приборов для данного синтеза.

III. Отделение полученного вещества от сопутствующих веществ

1. Избыток воды из колбы-приемника сливают декантацией в стакан.

2. Отделяют бромистый этил (нижний слой) от верхнего водного слоя в делительной воронке.

3. Колбу с бромистым этилом помещают в воду со льдом и осторожно, по каплям добавляют к нему из капельной воронки концентрированную серную кислоту до тех пор, пока она не соберется внизу в виде отдельного слоя.

4. Отделяют бромистый этил (верхний слой) от серной кислоты в маленькой сухой делительной воронке.

IV. Очистка вещества

1. Перегоняют сухой бромистый этил (рис. 2). Собирают фракцию в интервале 37—40 °C.

Температура кипения 38,4 °C. Выход 22 *г.*

Подпись преподавателя ____________________

Отчет о работе и расчет выхода продукта оформляются по приведенной выше схеме.

СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АЛИФАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Реакции нуклеофильного замещения в алифатическом ряду представлены в табл. 10 на стр. 73—75.

1. Бромистый этил

$$C_2H_5OH + KBr + H_2SO_4 \rightleftarrows C_2H_5Br + KHSO_4 + H_2O$$

Реактивы. Этиловый спирт (95-процентный) 30 *мл*, бромид калия 25 *г*, серная кислота (*d*—1,84).

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл* вносят 30 *мл* концентрированной серной кислоты и быстро, при помешивании добавляют 30 *мл* этилового спирта. Смесь охлаждают до комнатной температуры и осторожно приливают к ней (при постоянном внешнем охлаждении) 20 *мл* ледяной воды, затем прибавляют 25 *г* тонкоизмельченного бромида калия. Колбу с реакционной смесью присоединяют при помощи изогнутой стеклянной трубки[1] к длинному, хорошо действующему холо-

---

[1] Можно применять небольшой дефлегматор.

Таблица 10

№ синтеза	Название вещества	Выход продукта (в г)	Продолжительность синтеза (в ч)	Экспериментальные приемы
Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного (тетраэдрического) атома углерода				
Нуклеофильное замещение гидроксильной группы в спиртах на анионы минеральных кислот (Br, Cl, I, ONO_2)				
1	Бромистый этил	20	5	Перегонка легколетучего вещества
2	Бромистый бутил	15	6	Перегонка
3	Хлорциклогексан	12	8	Работа с хлороводородом, перегонка
4	Хлористый аллил	12	4—5	Перегонка легколетучего вещества, работа с хлороводородом
5	Бромистый бутил (с применением красного фосфора и брома)	13	8	Перегонка с паром, перегонка
6	Бромистый изоамил	16	8	Перегонка с паром, перегонка
7	Иодистый этил	17	7	Перегонка
8	Иодистый амил	10	11	Перегонка с паром, перегонка в вакууме
9	Иодистый изопропил (из глицерина)	9	6	Перегонка
10	Динитрат целлюлозы	3	4—5	—
Нуклеофильное замещение гидроксильной группы в спиртах на алкокси-анион (получение простых эфиров)				
11	Дибутиловый эфир	10	6—7	Азеотропная перегонка, перегонка
12	Диизоамиловый эфир	12,5	12	Азеотропная перегонка, перегонка с паром, перегонка
13	Диоксан	9,5	6—7	Перегонка, перегонка над металлическим натрием
14	Этиловый эфир β-нафтола	12,5	9	Перекристаллизация из этанола
Нуклеофильное замещение галогена в галоидных алкилах				
15	Этилпропиловый эфир	8	7—8	Мешалка, перегонка над металлическим натрием
16	Бутилэтиловый эфир	6,5	6—7	Работа с металлическим натрием, перегонка
17	Фенетол	9	8—9	Работа с металлическим натрием, экстракция диэтиловым эфиром, перегонка

№ синтеза	Название вещества	Выход продукта (в *г*)	Продолжительность синтеза (в *ч*)	Экспериментальные приемы
18	Феноксиуксусная кислота	3,5	6	Экстракция диэтиловым эфиром, перекристаллизация из воды
19	Нитрометан	4,5	5	Перегонка
20	2-Нитропропан	3,5	9	Перегонка

Реакции нуклеофильного замещения у алифатического тригонального атома углерода

Реакции этерификации

21	Уксусноэтиловый эфир	20	6—7	Перегонка
22	Уксуснобутиловый эфир	13,5	6—7	Азеотропная отгонка воды, перегонка
23	Уксусноизоамиловый эфир:			
	а) синтез с удалением воды азеотропной отгонкой с изоамиловым спиртом	13	7—8	Азеотропная отгонка воды, перегонка
	б) синтез с удалением воды азеотропной отгонкой с бензолом	13	7—8	Азеотропная отгонка воды, перегонка
24	Бензойноэтиловый эфир	11	8—9	Экстракция диэтиловым эфиром, перегонка
25	Диэтиловый эфир щавелевой кислоты	12	8	Работа с хлороводородом, перегонка
26	Этиловый эфир муравьиной кислоты	13	6	Перегонка
27	Этиловый эфир хлоруксусной кислоты	7,5	6—7	Перегонка
28	Метиловый эфир салициловой кислоты	10	12	Перегонка (или перегонка в вакууме)
29	Изоамиловый эфир салициловой кислоты	8	12	Перегонка в вакууме
30	Диэтиловый эфир янтарной кислоты	11,5	6—7	Азеотропная отгонка воды, перегонка в вакууме

Ацилирование спиртов (ангидридами и хлорангидридами), фенолов и аминов

31	Диметиловый эфир:			
	а) малеиновой кислоты	6,5	6—7	Перегонка в вакууме
	б) фумаровой кислоты	3,5	2	
32	β-Пентаацетилглюкоза	9	7	Перекристаллизация из этилового спирта
33	Глицеринтрибензоат	6	5—6	Перекристаллизация из этилового спирта

Продолжение

№ синтеза	Название вещества	Выход продукта (в *г*)	Продолжительность синтеза (в *ч*)	Экспериментальные приемы
34	Ацетилсалициловая кислота (аспирин)	8	6	Перекристаллизация из органического растворителя
35	β-Нафтилацетат	6,5	4	Перекристаллизация из этилового спирта
36	Бензонафтол	0,6	3	Перекристаллизация из этилового спирта
37	Фениловый эфир салициловой кислоты (салол)	6	6—7	Перекристаллизация из метилового спирта
38	Фениловый эфир бензойной кислоты	8	5	Перекристаллизация из этилового спирта
39	Ацетанилид	5,5	3	Перекристаллизация из воды
40	*п*-Ацетаминофенол	10	3—4	Перекристаллизация из воды
41	*п*-Ацетотолуидин	14,7	4	
42	Бензанилид	5,5	7—8	Перекристаллизация из этилового спирта

дильнику, соединенному с алонжем. Конец алонжа на 1—1,5 *см* опускают в смесь воды со льдом[1], налитую в колбу-приемник, которую, в свою очередь, охлаждают в бане со льдом (рис. 43). Реакционную смесь нагревают на песчаной или воздушной бане достаточно большим пламенем горелки до тех пор, пока в приемник не перестанут поступать маслянистые капли, опускающиеся на дно. Если реакционная смесь в колбе начинает пениться, то на короткое время уменьшают нагревание. В процессе перегонки вода, налитая в приемник, может подниматься в алонж. В этом случае приемник опускают настолько, чтобы конец алонжа был лишь немного погружен в жидкость или можно повернуть алонж в сторону.

По окончании реакции содержимое приемника переливают в делительную воронку и отделяют бромистый этил (нижний слой) в коническую колбу емкостью 100 *мл*. Колбу охлаждают водой со льдом (лучше снегом с солью) и осторожно, по каплям, при постоянном встряхивании добавляют к бромистому этилу из капельной воронки концентрированную серную кислоту до тех пор, пока она не выделится внизу в виде отдельного слоя. Обработку бромистого этила серной кислотой производят для удаления диэтилового эфира и этанола, одновременно происходит высушивание. При этой операции выде-

[1] В 100 *г* воды при 20° С растворяется 0,914 *г* бромистого этила, поэтому в приемник не надо наливать много воды.

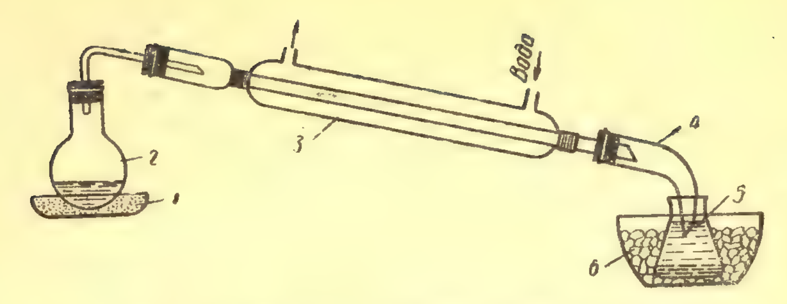


Рис. 43. Прибор для получения бромистого этила:
1 — песчаная баня; 2 — круглодонная колба; 3 — холодильник; 4 — алонж; 5 — колба-приемник; 6 — ледяная баня

ляется тепло. Поэтому во избежание потери легколетучего бромистого этила обработку серной кислотой проводят при охлаждении. Смесь разделяют в сухой делительной воронке и перегоняют бромистый этил на водяной бане, нагреваемой маленьким пламенем горелки. Колбу-приемник охлаждают водой со льдом (рис. 29). Бромистый этил перегоняется в интервале температур 35—40 °С, основная масса — при 38—39 °С. Неочищенный бромистый этил часто окрашен примесью брома (побочного продукта) в желтоватый цвет. Выход бромистого этила 20 *г*.

Чистый бромистый этил (бромэтан, этилбромид) — бесцветная жидкость со специфическим запахом, смешивается со спиртом, эфиром, хлороформом; имеет низкую температуру кипения, поэтому хранить его следует в толстостенной склянке с притертой пробкой или в запаянной ампуле. При хранении на свету желтеет вследствие разложения с выделением брома. Молекулярная масса 108,97; температура кипения 38,4 °С; d_4^{20} 1,4555; n_D^{20} 1,4239.

Качественная реакция на присутствие галогена. *Проба Бейльштейна.* Медную проволоку с загнутым в виде петельки концом прокаливают в пламени горелки для образования на поверхности слоя оксида меди (II). По охлаждении конец проволоки смачивают бромистым этилом и вводят его в несветящееся пламя горелки. Сначала пламя становится светящимся (сгорает углерод), а затем оно окрашивается в яркий сине-зеленый цвет (от испаряющихся хлоридов меди). Эта реакция характерна для галогенопроизводных.

2. Бромистый бутил (из *н*-бутилового спирта и бромида калия)

$$н\text{-}C_4H_9OH + KBr + H_2SO_4 \rightleftharpoons н\text{-}C_4H_9Br + KHSO_4 + H_2O$$

Реактивы. *н*-Бутиловый спирт 14 *мл*, бромид калия 15 *г*, серная кислота (d—1,84), гидросульфит натрия, гидрокарбонат натрия, хлорид кальция.

В круглодонную колбу емкостью 150 *мл* наливают 15 *мл* воды, 14 *мл* *н*-бутилового спирта, вносят 15 *г* тонко растертого бромида калия и несколько кипятильников. Колбу соединяют при помощи двурогого форштосса с обратным холодильником и капельной воронкой (рис. 16), охлаждают снаружи водой со льдом и приливают небольшими порциями 12 *мл* концентрированной серной кислоты, каждый раз хорошо перемешивая смесь покачиванием колбы. Затем реакционную смесь кипятят в течение 2 *ч*, нагревая колбу на асбестовой сетке небольшим пламенем горелки. Обратный холодильник заменяют нисходящим (рис. 43). Усилив нагревание, быстро отгоняют бромистый бутил, который содержит примеси воды, *н*-бутилового спирта, дибутилового эфира, немного бутилена и следы брома. Сырой продукт переносят в делительную воронку и для удаления следов брома промывают водой, содержащей немного гидросульфита натрия (следует проверить, в каком слое находится бромистый бутил). Затем переносят бромистый бутил в сухую делительную воронку и промывают равным объемом холодной концентрированной серной кислоты (осторожно!). Отделяют кислоту; бромистый бутил промывают в той же воронке последовательно водой, разбавленным раствором гидрокарбоната натрия и снова водой. Промытый бромистый бутил сушат хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца, собирая фракцию, кипящую в пределах 98—103 °С. Выход бромистого бутила 15 *г*.

н-Бромистый бутил (1-бромбутан) — бесцветная жидкость, смешивается со спиртом и эфиром, в 100 *г* воды при 30 °С растворяется 0,061 *г*. Молекулярная масса 137,02; температура плавления — 112,4 °С; температура кипения 101,6 °С; d_4^{20} 1,299; n_D^{20} 1,4398.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (см. стр. 76).

3. Хлорциклогексан

$$C_6H_{11}-OH + HCl \rightarrow C_6H_{11}-Cl + H_2O$$

Реактивы. Циклогексанол 16 мл, соляная кислота (*d*—1,18) 23,5 *мл*, хлороводород (см. стр. 233), хлорид кальция.

Работу проводить в вытяжном шкафу! Хлороводород раздражает слизистые оболочки.

В круглодонной колбе емкостью 100 *мл* растворяют 16 *мл* циклогексанола в 23,5 *мл* концентрированной соляной кислоты. Раствор при охлаждении в бане со льдом насыщают хлороводородом (рис. 44).

По окончании насыщения колбу вынимают из бани, соединяют с обратным водяным холодильником, дают нагреться до

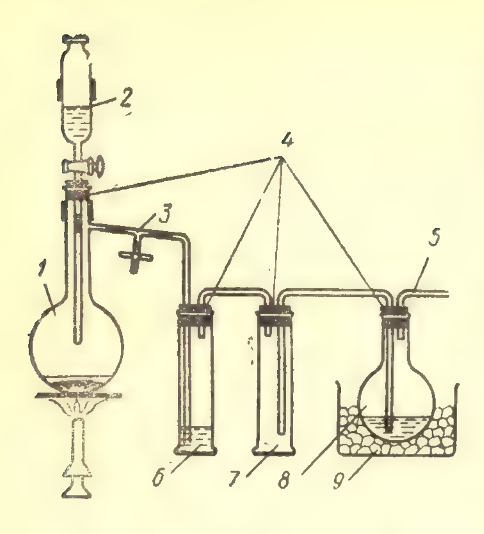


Рис. 44. Прибор для получения хлороводорода:

1 — колба Вюрца; *2* — капельная воронка; *3*—тройник с винтовым зажимом; *4* — каучуковые пробки; *5* — отвод в вытяжной шкаф; *6* — цилиндр с концентрированной серной кислотой; *7* — предохранительный цилиндр; *8* — колба с реакционной смесью; *9* — ледяная баня

комнатной температуры и затем кипятят на асбестовой сетке в течение 2 *ч*. После охлаждения содержимое колбы переносят в делительную воронку, отделяют хлорциклогексан (верхний слой), несколько раз промывают его водой и сушат хлоридом кальция. Сухой хлорциклогексан перегоняют из колбы Вюрца (рис. 29), собирают фракцию, кипящую при 140—144 °С. Побочный продукт — циклогексен — отделяется в процессе перегонки (темп. кип. 80—82 °С). Выход хлорциклогексана 12 *г*.

Хлорциклогексан (циклогексил хлористый) — бесцветная жидкость, смешивается с этанолом, эфиром, бензолом, в воде нерастворим. Молекулярная масса 118,6; температура плавления —43,9 °С; температура кипения 142,5 °С; d_0^0 1,0161; n_D^{20} 1,4625.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (см. стр. 76).

4. Хлористый аллил

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH + HCl \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + H_2O$$

Реактивы. Аллиловый спирт 15,3 *мл*, соляная кислота (*d*—1,18) 22,6 *мл*, хлорид меди (I) (см. стр. 233), серная кислота (*d*—1,84) 4,5 *мл*, хлорид кальция.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В колбу Кляйзена, снабженную капельной воронкой, термометром и хорошо действующим нисходящим холодильником (рис. 45), вносят 15,3 *мл* аллилового спирта, 22,6 *мл* концентрированной соляной кислоты и 0,5 *г* хлорида меди (I). В капельную воронку вливают 4,5 *мл* концентрированной серной кислоты; 1 *мл* ее сразу вводят в реакционную смесь, а остальное количество — постепенно, по каплям, в процессе перегонки. Колбу нагревают на водяной бане и периодически осторожно встряхивают ее содержимое. Собирают погон, кипящий ниже 50 °С. Хлористый аллил высушивают хлоридом кальция

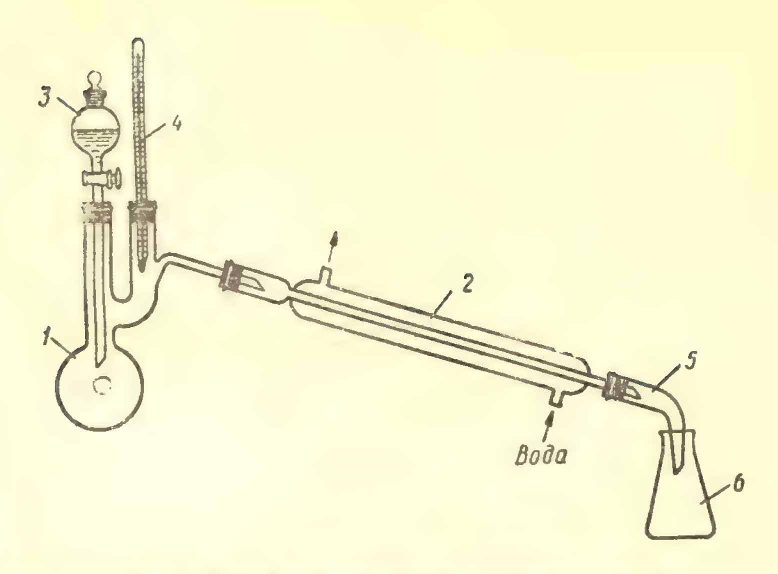


Рис. 45. Прибор для получения хлористого аллила:
1 — колба Кляйзена; 2 — холодильник; 3 — капельная воронка; 4 — термометр; 5 — алонж 6 — приемник.

и перегоняют из колбы с дефлегматором (рис. 31), нагреваемой на водяной бане. Собирают фракцию, кипящую при 43—45 °C. Выход хлористого аллила 12 *г*.

Хлористый аллил (3-хлорпропен) — бесцветная жидкость, растворим в этаноле, смешивается с эфиром, в 100 *г* воды при 20 °C растворяется 0,36 *г*. Молекулярная масса 76,52; температура плавления — 136,4 °C; температура кипения 44,6 °C; d_4^{20} 0,938; n_D^{20} 1,4154.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (см. стр. 76).

5. Бромистый бутил (с применением красного фосфора и брома)

$$6\ н\text{-}C_4H_9OH + 2P + 3\ Br_2 \rightarrow 6\ н\text{-}C_4H_9Br + 2\ H_3PO_3$$

Реактивы. *н*-Бутиловый спирт 11,5 *мл*, красный фосфор[1] 1,9 *г*, бром 5 *мл*, хлорид кальция, карбонат натрия.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл* (лучше использовать двухгорлую колбу), снабженную двурогим форштоссом, обратным холодильником и капельной воронкой (рис. 16), помещают 1,9 *г* красного фосфора и 11,5 *мл* *н*-бути-

[1] См. стр. 233 (очистка красного фосфора).

лового спирта. Кран капельной воронки должен быть смазан фосфорной кислотой и проверен. Реакционную колбу охлаждают холодной водой и постепенно, по каплям, в течение часа прибавляют из капельной воронки 5 *мл* брома[1], при частом встряхивании (лапку штатива, удерживающую холодильник, закрепляют неплотно). Чтобы избежать разбрызгивания брома из капельной воронки при встряхивании колбы, верхнее отверстие капельной воронки закрывают пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой длиной примерно 5 *см*, оттянутой в капилляр. По окончании введения брома реакционной смеси дают нагреться до комнатной температуры и затем в течение примерно 3 *ч* нагревают ее (сначала осторожно) на водяной бане при частом встряхивании, до исчезновения паров брома. Содержимое колбы должно энергично кипеть. После окончания реакции бромистый бутил отгоняют с водяным паром из той же колбы (рис. 33). Во избежание потерь бромистого бутила при перегонке с паром нужно использовать достаточно длинный холодильник. Бромистый бутил (нижний слой) отделяют от воды с помощью делительной воронки, промывают сначала 10-процентным раствором соды, затем водой и сушат хлоридом кальция (при этом бромистый бутил должен стать прозрачным). Высушенный препарат сливают в колбу Вюрца через воронку со стеклянной ватой и перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 100—103 °С. Выход бромистого бутила около 13 *г*.

Характеристику *н*-бромистого бутила см. на стр. 77.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (см. стр. 76).

6. Бромистый изоамил

$$6\,C_5H_{11}OH + 2P + 3\,Br_2 \rightarrow 6\,C_5H_{11}Br + 2\,H_3PO_3$$

Реактивы. Изоамиловый спирт 14,2 *мл*, красный фосфор[2] 1,1 *г*, бром 3,4 *мл*, хлорид кальция, карбонат натрия.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

Синтез бромистого изоамила аналогичен синтезу бромистого бутила (синтез 5). Температура кипения бромистого изоамила 120,6 °С. Выход его около 16 *г*.

Бромистый изоамил (1-бром-3-метилбутан) — бесцветная жидкость, растворим в этаноле и эфире; в 100 *г* воды при 16° С растворяется 0,02 *г*. Молекулярная масса 151,06; температура плавления —111,9 °С; температура кипения 120,6 °С; d_4^{20} 1,22.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (см. стр. 76).

[1] См. стр. 6 (правила работы с бромом).

[2] См. стр. 233 (очистка красного фосфора).

7. Иодистый этил

$$6\,C_2H_5OH + 2\,P + 3\,I_2 \rightarrow 6\,C_2H_5I + 2\,H_3PO_3$$

Реактивы. Этиловый спирт абсолютный[1] 10 *мл*, иод 10 *г*, красный фосфор[2] 1 *г*, гидросульфит натрия, хлорид кальция, гидроксид натрия.

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл* (с коротким горлом) вносят 1 *г* красного фосфора, приливают 17 *мл* абсолютного этилового спирта и при частом встряхивании и охлаждении холодной водой постепенно, в течение 10—15 *мин* прибавляют 17 *г* тонко растертого иода (в вытяжном шкафу!). Колбу соединяют с обратным водяным холодильником и оставляют на 1 *ч* при комнатной температуре и частом встряхивании, после чего нагревают реакционную смесь 2 *ч* на водяной бане, также при частом встряхивании. Смеси дают охладиться, заменяют обратный холодильник нисходящим (рис. 43) и отгоняют иодистый этил на кипящей водяной бане (приемник охлаждают снаружи холодной водой). В конце перегонки, когда иодистый этил начинает отгоняться очень медленно, водяную баню отставляют, насухо вытирают колбу и остаток иодистого этила отгоняют, осторожно нагревая колбу на асбестовой сетке или непрерывно обводя колбу слабым коптящим пламенем горелки. Полученный дистиллят содержит, кроме иодистого этила, некоторое количество этилового спирта и иода, окрашивающего его в коричнево-бурый цвет. Дистиллят переносят в делительную воронку и промывают два раза водой для удаления примеси спирта, затем водой с добавлением нескольких капель гидросульфита натрия для удаления иода, к последней порции воды добавляют несколько капель раствора гидроксида натрия для нейтрализации следов иодоводородной кислоты. Бесцветное масло (нижний слой) сушат прокаленным хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца, нагревая ее небольшим коптящим пламенем горелки. Если хлорид кальция плавает на поверхности иодистого этила, то жидкость переливают в колбу Вюрца через воронку со стеклянной ватой или асбестом. Температура кипения иодистого этила 72 °С. Выход его около 10 *г*.

Иодистый этил (иодэтан, этилиодид) — бесцветная тяжелая жидкость со сладковатым запахом, растворим в этаноле, эфире, бензоле, хлороформе, в 100 *г* воды растворяется 0,4 *г*. Молекулярная масса 155,96; температура плавления $-108{,}5 \div -110{,}9$° С; температура кипения 72,2° С; d_4^{20} 1,9331; n_D^{20} 1,5168.

---

[1] См. стр. 62 (приготовление абсолютного спирта).
[2] См. стр. 233 (очистка красного фосфора).

При хранении на свету иодистый этил темнеет, поэтому его хранят в плотно закрытых склянках темного цвета над небольшим количеством ртути.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (см. стр. 76).

8. Иодистый амил

$$6\,н\text{-}C_5H_{11}OH + 2P + 3I_2 \rightarrow 6\,н\text{-}C_5H_{11}I + 2H_3PO_3$$

Реактивы. *н*-Амиловый спирт 11,1 *мл*, красный фосфор[1] 1 *г*, иод 12,7 *г*, гидроксид натрия, хлорид кальция.

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл* помещают 11,1 *мл* *н*-амилового спирта и 1 *г* красного фосфора. Постепенно при частом встряхивании и охлаждении колбы в бане с холодной водой (10—15° С) вносят 12,7 *г* тонко растертого иода (в вытяжном шкафу). После добавления всего иода колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на водяной бане (температура воды 80 °С) в течение 5 *ч*, также при периодическом встряхивании. По окончании реакции иодистый амил отгоняют с водяным паром (рис. 33), отделяют от воды в делительной воронке (нижний слой) и промывают сначала 10-процентным раствором гидроксида натрия (до обесцвечивания), а затем водой. Иодистый амил сушат хлоридом кальция и перегоняют в вакууме (рис. 35), собирая фракцию, кипящую при 62° С (при 20 *мм рт. ст.*). Выход его 10 *г*.

Иодистый амил (1-иодпентан, амилиодид) — бесцветная жидкость, смешивается с эфиром, растворим в этаноле, в воде нерастворим. Молекулярная масса 198,05; температура плавления — 85,6 °С; температура кипения 156 °С; d_4^{20} 1,517; n_D^{20} 1,4955.

Иодистый амил хранят в склянках темного цвета.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (см. стр. 76).

9. Иодистый изопропил (из глицерина)

$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}} + 2\,P + I_2 + 3\,H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + 2H_3PO_3 + HI$$

Реактивы. Глицерин 8 *мл* (10 *г*), иод 15 *г*, красный фосфор[1] 3 *г*, карбонат натрия, хлорид кальция, гидросульфит натрия.

---

[1] См. стр. 233 (очистка красного фосфора).

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В двухгорлой колбе емкостью 100 *мл* растворяют 8 *мл* (10 *г*) глицерина в 5 *мл* воды и вносят 15 *г* тонко растертого иода. Затем одно отверстие колбы соединяют с обратным холодильником, а второе закрывают пробкой. В стакане емкостью 25 *мл* отвешивают 3 *г* красного фосфора и смешивают его с небольшим количеством воды (2—3 *мл*). В колбу вносят около 1/10 приготовленного фосфора и осторожно нагревают ее на асбестовой сетке до начала реакции. Как только смесь закипит, нагревание прекращают. Реакция сопровождается выделением тепла, поэтому реакционная смесь кипит без нагревания. Когда реакция замедлится, вносят следующую порцию фосфора. Прибавлять фосфор в реакционную смесь нужно быстро, лишь на короткое время открывая отверстие колбы. Реакционную смесь перемешивают покачиванием колбы. После добавления всего фосфора (через 60—90 *мин*) содержимое колбы кипятят на масляной бане в течение 1 *ч*. Затем заменяют обратный холодильник нисходящим и отгоняют иодистый изопропил вместе с водой (рис. 43). Дистиллят переносят в делительную воронку, отделяют иодистый изопропил (нижний слой) и промывают его 10-процентным раствором карбоната натрия до нейтральной реакции, затем — водным раствором гидросульфита натрия (до обесцвечивания) и в заключение — несколько раз водой. Иодистый изопропил сушат хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца (рис. 29), собирая фракцию, кипящую в пределах 89—92 °С. Выход иодистого изопропила около 10 *г*.

Иодистый изопропил (2-иодпропан, изопропилиодид) — бесцветная жидкость, смешивается с этанолом и эфиром, в 100 *г* воды растворяется 0,14 *г*. Молекулярная масса 169,99; температура плавления −90,8 °С; температура кипения 89,5 °С; d_4^{20} 1,7033.

Иодистый изопропил хранят в склянках темного цвета.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (см. стр. 76).

10. Динитрат целлюлозы

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_x + 2xHONO_2 \xrightleftharpoons{(H_2SO_4)} [C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_x + 2xH_2O$$

Реактивы. Целлюлоза (фильтровальная бумага или гигроскопическая вата) 2,5 *г*, азотная кислота (*d*—1,4) 12,5 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), этиловый спирт.

В стакан емкостью 100 *мл* наливают 12,5 *мл* концентрированной азотной кислоты и осторожно, при размешивании добавляют 17,5 *мл* концентрированной серной кислоты. Фильт-

ровальную бумагу тщательно разминают (до мягкости), режут на маленькие кусочки, отвешивают 2,5 *г* и постепенно, небольшими порциями, вносят в смесь кислот (до полного погружения). Температура реакционной смеси не должна подниматься выше 35 °С. Целлюлозу обрабатывают смесью кислот (при периодическом перемешивании) примерно 1 *ч*. По окончании реакции смесь кислот осторожно сливают (декантацией) в стакан, содержащий примерно 250 *мл* воды, а к продукту реакции быстро приливают воду и переносят его в большой стакан (емкостью 2 *л*), в который предварительно наливают 1,5 *л* воды. Динитрат целлюлозы тщательно промывают водой, переносят в стакан емкостью 50—100 *мл* и промывают этиловым спиртом (четырьмя порциями по 15—20 *мл*), затем отсасывают на воронке Бюхнера и высушивают на воздухе. Выход его около 3 *г*.

Динитрат целлюлозы представляет собой бесцветную аморфную массу, растворимую во многих органических растворителях (ацетоне, сложных эфирах, смеси диэтилового эфира и этилового спирта в соотношении 2 : 3 и др.).

Качественная реакция. *Получение целлулоида.* 2,5 *г* динитрата целлюлозы помещают в фарфоровую ступку, смачивают этанолом и прибавляют 1 *г* камфоры. Смесь разминают пестиком до тех пор, пока она не утратит волокнистую структуру и не превратится в однородную пластичную массу. Из нее готовят плитку, которую высушивают в сушильном шкафу при температуре 35—40 °С.

11. Дибутиловый эфир

$$2\textit{н}\text{-}C_4H_9OH \xrightarrow{(H_2SO_4)} \textit{н}\text{-}C_4H_9\text{—}O\text{—}C_4H_9\text{-}\textit{н} + H_2O$$

Реактивы. *н*-Бутиловый спирт 25 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), гидроксид натрия, хлорид кальция.

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл* наливают 25 *мл* *н*-бутилового спирта, при тщательном перемешивании постепенно приливают 2,8 *мл* концентрированной серной кислоты и в полученную реакционную смесь вносят кипятильники — запаянные сверху стеклянные капилляры. Колбу соединяют с двурогим форштоссом, в который вставлена капельная воронка и обратный холодильник с ловушкой (рис. 46), и нагревают на масляной бане при температуре 140—145 °С (термометр в бане). Смесь должна равномерно кипеть, при перегревании ее происходит образование бутилена, продуктов полимеризации бутилена, обугливание и выделение оксида серы (IV) SO_2. Время от времени дистиллят из ловушки переносят в делительную воронку. Нижний слой (воду) сливают в мерный

цилиндр, а верхний переливают в капельную воронку и вводят по каплям обратно в реакционную колбу. Вначале отгоняется двойная смесь (*н*-бутиловый спирт—вода), а затем — тройная (*н*-бутиловый спирт — вода — дибутиловый эфир). Температура кипения двойной смеси 93,5° С, а тройной — 91 °С. Нагревание реакционной смеси прекращают, когда выделится количество воды, примерно равное рассчитанному по уравнению (примерно через 3,5—4 *ч*). Содержимое колбы охлаждают, переливают в делительную воронку и промывают 3 н. раствором щелочи до тех пор, пока промывные воды не станут щелочными (определяют лакмусовой бумажкой). Затем эфирный слой два раза промывают водой (по 15 *мл*) и насыщенным раствором хлорида кальция (12 *мл*). Промытый дибутиловый эфир сушат хлоридом кальция, переносят в перегонную колбу с небольшим дефлегматором (рис. 31), фильтруя его через небольшой складчатый фильтр, и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 141—144 °С. Перегонку нельзя вести досуха, так как возможен взрыв (простые эфиры образуют при взаимодействии с кислородом воздуха взрывоопасные гидроперекиси). Выход дибутилового эфира 10 *г*.

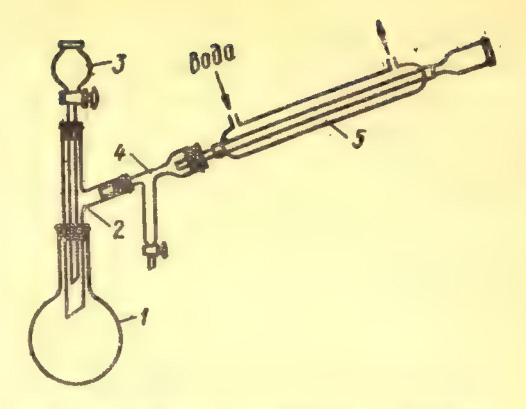


Рис. 46. Прибор для получения уксуснобутилового эфира:

1 — круглодонная колба; 2 — двурогий форштосс; 3 — капельная воронка; 4 — «ловушка» для воды; 5 — холодильник

Бутиловый эфир (дибутиловый эфир, 1-бутоксибутан) — бесцветная жидкость, смешивается с этанолом и эфиром, в воде нерастворим. Молекулярная масса 130,23; температура плавления −98 °С; температура кипения 142,4 °С; d_4^{20} 0,7688; n_D^{20} 1,3992.

Качественная реакция. Простые алифатические эфиры (R—O—R) в отличие от простых эфиров фенолов (Ar—O—R) растворяются в холодной концентрированной серной кислоте или в концентрированной соляной кислоте. Это связано со способностью простых алифатических эфиров образовывать с кислотами оксониевые соли.

В одну пробирку наливают 2 *мл* концентрированной серной кислоты, в другую — 2 *мл* концентрированной соляной кислоты. Пробирки охлаждают в воде со льдом или снегом. Затем

осторожно, по каплям, при встряхивании в каждую пробирку добавляют по 1 *мл* предварительно охлажденного бутилового эфира. Наблюдается образование гомогенных растворов.

12. Изоамиловый эфир

$$2\textit{н}\text{-}C_5H_{11}OH \xrightarrow{(H_2SO_4)} \textit{н}\text{-}C_5H_{11}{-}O{-}C_5H_{11}\text{-}\textit{н} + H_2O$$

Реактивы. Изоамиловый спирт (свежеперегнанный, кипящий при 128—132° С) 31 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), карбонат калия, хлорид кальция.

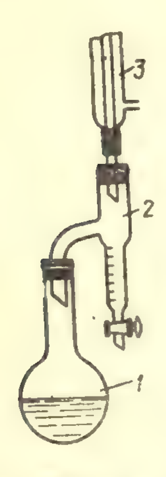


Рис. 47. Прибор с насадкой для отделения воды:

1 — круглодонная колба; *2* — насадка для отделения воды; *3* — холодильник

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл* (с неслишком длинным горлом) наливают 31 *мл* изоамилового спирта и 1 *мл* концентрированной серной кислоты. С помощью корковых пробок колбу соединяют с насадкой для отделения воды и обратным холодильником (рис. 47). Смесь слабо кипятят в течение нескольких часов до тех пор, пока не выделится 2 *мл* воды. По окончании реакции содержимое колбы охлаждают примерно до 100 °С и перегоняют с водяным паром (рис. 33) до тех пор, пока не перестанут переходить в дистиллят маслянистые капли. Изоамиловый эфир (верхний слой) отделяют от воды с помощью делительной воронки и сушат небольшим количеством прокаленного карбоната калия. Сухой эфир перегоняют из колбы Вюрца с высоко расположенной отводной трубкой, соединенной с воздушным холодильником. Колбу нагревают медленно. При 21 °С отгоняется немного изопентена, при 128 °С отгоняется не вошедший в реакцию изоамиловый спирт. Когда температура поднимется до 165 °С, меняют приемник и собирают фракцию, кипящую при 165—172° С. Выход изоамилового эфира 12,5 *г*.

Изоамиловый эфир (диизоамиловый эфир, 3-метил-1-(γ-метилбутокси-бутан) — бесцветная жидкость, в воде нерастворим, смешивается с этанолом и эфиром. Молекулярная масса 158,28; температура кипения 172,5—173 °С; d_{15}^{15} 0,78073.

13. Диоксан

$$2\begin{matrix}CH_2-OH\\|\\CH_2-OH\end{matrix}\xrightarrow{(H_2SO_4)}O\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2\diagdown\\ \diagdown CH_2-CH_2\diagup\end{matrix}O+2H_2O$$

Реактивы. Этиленгликоль 22,5 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), карбонат калия, гидроксид калия, натрий металлический.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, соединенную с дефлегматором (с термометром) и нисходящим холодильником Либиха (рис. 31), помещают 22,5 *мл* сухого этиленгликоля и 2,2 *мл* концентрированной серной кислоты. Осторожно нагревают колбу на асбестовой сетке и ведут медленную отгонку диоксана (температура паров 84—88 °С). В конце отгонки температура паров повышается до 102 °С, при этом содержимое колбы чернеет и вспенивается, выделяется оксид серы (IV). На этой стадии нагревание прекращают. Полученный дистиллят насыщают карбонатом калия, при этом происходит образование двух слоев (высаливание диоксана). Смесь переливают в делительную воронку и отделяют диоксан (верхний слой). Сушат его сначала безводным карбонатом калия, а затем гидроксидом калия. При добавлении гидроксида калия к диоксану жидкость темнеет, так как щелочь осмоляет побочный продукт — уксусный альдегид, который содержится в некотором количестве в диоксане. Кусочки гидроксида калия добавляют до тех пор, пока они не перестанут изменяться. Сухой диоксан перегоняют над металлическим натрием[1], собирают фракцию, кипящую при 100—103° С. Выход 9,5 *г*.

Диоксан (*п*-диоксан, 1,4-диоксан, диэтилендиоксид, этиленовый эфир гликоля) — бесцветная жидкость, смешивается с водой, этанолом, эфиром. Молекулярная масса 88,10; температура плавления 11,7° С; температура кипения 100,8÷101,5 °С; d_4^{20} 1,03375; n_D^{20} 1,4140.

14. Этиловый эфир β-нафтола

$$C_{10}H_7-OH + C_2H_5OH \xrightarrow{(H_2SO_4)} C_{10}H_7-O-C_2H_5 + H_2O$$

Реактивы. β-Нафтол 12,5 *г*, этиловый спирт 19 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), гидроксид натрия, этиловый спирт (для перекристаллизации).

В круглодонной колбе емкостью 100 *мл* растворяют 12,5 *г* β-нафтола в 19 *мл* горячего этанола и осторожно добавляют к полученному раствору 2,75 *мл* концентрированной серной

[1] См. стр. 6 (правила работы с металлическим натрием).

кислоты. Затем колбу соединяют с обратным водяным холодильником, помещают в масляную баню и нагревают в течение 6 *ч* при 120 °C (термометр опущен в баню). По окончании реакции горячий раствор переливают в стакан, содержащий 125 *мл* воды. После того как масса закристаллизуется, водный слой сливают декантацией, а осадок тщательно промывают сначала 45 *мл* горячего 5-процентного раствора гидроксида натрия (для удаления не вступившего в реакцию β-нафтола), а затем два раза горячей водой (порциями по 50 *мл*). Во время промывания продукт перемешивают стеклянной палочкой, а промывную жидкость отделяют декантацией. После последнего промывания осадок отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Очищают этиловый эфир β-нафтола перекристаллизацией из этилового спирта (рис. 16) или перегонкой в вакууме (температура кипения 140 °C при 12 *мм рт. ст.*). Выход его 12,5 *г*.

Этиловый эфир β-нафтола (2-нафтилэтиловый эфир; 2-этоксинафталин, бромелия, новый неролин) — твердое вещество, имеющее вид бесцветных пластинок, растворим в эфире, петролейном эфире, сероуглероде, толуоле, нерастворим в воде и этаноле. Очень сильно разбавленные растворы этилового эфира β-нафтола имеют приятный запах, напоминающий запах цветов померанца и акации. Молекулярная масса 172,22; температура плавления 37,5 °C; температура кипения 275÷282 °C; d_4^{25} 1,0606.

Качественная реакция. Несколько капель этилового эфира β-нафтола кипятят с 48-процентной бромоводородной кислотой. При этом происходит разложение эфира с образованием β-нафтола и бромистого этила. Бромистый этил улетучивается, а β-нафтол открывают реакцией с хлоридом железа (III). К раствору добавляют 2—3 капли 2-процентного раствора хлорида железа (III), образуется зеленое окрашивание. (Цветные реакции фенолов особенно чувствительны в хлороформе.)

15. Этилпропиловый эфир

$$н\text{-}C_3H_7OH + C_2H_5I + KOH \rightarrow$$
$$\rightarrow н\text{-}C_3H_7-O-C_2H_5 + KI + H_2O$$

Реактивы. *н*-Пропиловый спирт 21 *мл*, иодистый этил 18,1 *мл*, гидроксид калия 15 *г*, металлический натрий.

В трехгорлую колбу емкостью 100—150 *мл* наливают 21 *мл* *н*-пропилового спирта и вносят 15 *г* растертого гидроксида калия[1]. Затем колбу соединяют с механической мешалкой, об-

---

[1] См. стр. 5 (правила работы с гидроксидом калия).

ратным водяным холодильником и капельной воронкой (рис. 48) и осторожно нагревают (надеть предохранительные очки!). После растворения гидроксида калия раствор охлаждают до комнатной температуры и постепенно, в течение 1 *ч* приливают к нему из капельной воронки, при энергичном размешивании 18,1 *мл* иодистого этила (температура не должна подниматься выше 30—40 °С, при более высокой температуре усиливается побочная реакция — дегидрогалогенирование иодистого этила с образованием этилена). После введения всего иодистого этила смесь перемешивают еще 1 *ч*, нагревая колбу на водяной бане до 30—40 °С (термометр в бане). В процессе реакции в колбе выпадает осадок иодида калия. Заменив обратный холодильник на нисходящий и нагревая колбу на асбестовой сетке, отгоняют этилпропиловый эфир и не вступивший в реакцию *н*-пропиловый спирт. В колбе остается иодид калия. Для отделения этилпропилового эфира от примеси *н*-пропилового спирта полученный дистиллят кипятят с кусочками металлического натрия[1] в круглодонной колбе с обратным холодильником (осторожно! Водяную баню не применять!). Операцию повторяют до тех пор, пока блестящая поверхность натрия не перестанет изменяться. Этилпропиловый эфир дважды перегоняют над металлическим натрием, собирая фракцию, кипящую при 62—65 °С. Выход его 8 *г*.

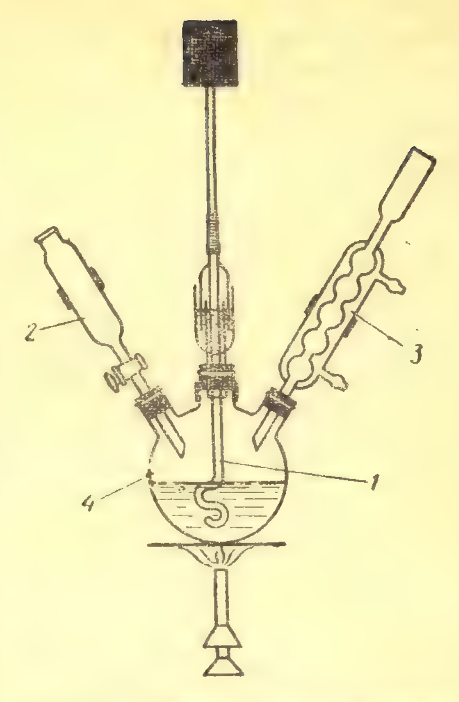


Рис. 48. Прибор для проведения реакций с механическим перемешиванием:

1 — мешалка; 2 — капельная воронка; 3 — холодильник; 4 — трехгорлая круглодонная колба.

Этилпропиловый эфир (пропилэтиловый эфир, 1-этоксипропан) — бесцветная жидкость, смешивается с этанолом и эфиром, нерастворим в воде. Молекулярная масса 88,15; температура плавления —79 °С; температура кипения 61—64 °С; d_4^{20} 0,7386.

Качественная реакция (см. стр. 85, «Дибутиловый эфир»).

[1] См. стр. 6 (правила работы с металлическим натрием).

16. Бутилэтиловый эфир

$$н\text{-}C_4H_9Br + C_2H_5OH + Na \rightarrow$$
$$\rightarrow н\text{-}C_4H_9-O-C_2H_5 + NaBr + {}^1/_2H_2$$

Реактивы. Этиловый спирт абсолютный[1] 60 *мл*, бромистый *н*-бутил 8,3 *мл*, натрий металлический 3 *г*, хлорид кальция.

Круглодонную колбу емкостью 150—200 *мл* соединяют с двурогим форштоссом, вертикальное отверстие которого закрывают пробкой, а в боковое вставляют обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой (рис. 16, стр. 27). Отвешивают 3 *г* металлического натрия[2] и помещают в стаканчик с керосином. Поверхность натрия должна быть блестящей. В реакционную колбу вливают 60 *мл* абсолютного этилового спирта и постепенно, через вертикальное отверстие форштосса добавляют к нему 3 *г* нарезанного маленькими кусочками и тщательно отжатого в фильтровальной бумаге металлического натрия. Когда весь натрий растворится, в вертикальное отверстие форштосса вставляют капельную воронку (рис. 16) и постепенно приливают из нее 8,3 *мл* бромистого *н*-бутила. После прибавления всего количества бромистого *н*-бутила реакционную смесь кипятят на водяной бане в течение 1 *ч*. По охлаждении реакционной массы в колбу приливают около 50 *мл* воды. При этом бромид натрия растворяется и жидкость расслаивается. Верхний слой отделяют в делительной воронке, промывают 20 *мл* воды, сушат хлоридом кальция и отгоняют *н*-бутиловый эфир из маленькой колбы Вюрца с высоким отводом в интервале 90—92 °С. Выход *н*-бутилэтилового эфира 6,5 *г*.

н-Бутилэтиловый эфир (1-этоксибутан) — бесцветная жидкость, смешивается с этанолом и эфиром, нерастворим в воде. Молекулярная масса 102,18; температура плавления −124 °С; температура кипения 91,4 °С; d_4^{20} 0,7592.

Качественная реакция (см. стр. 85, «Дибутиловый эфир»).

17. Фенетол

$$C_6H_5OH + Na + C_2H_5I \rightarrow C_6H_5-O-C_2H_5 + NaI + {}^1/_2H_2$$

Реактивы. Фенол 9,4 *г*, иодистый этил 15,4 *мл*, натрий металлический 2,3 *г*, этиловый спирт (абсолютный), гидроксид натрия, хлорид кальция, диэтиловый эфир.

С фенолом надо работать в перчатках и защитных очках!

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл* наливают 30 *мл* абсолютного этилового спирта и соединяют ее с двурогим форштоссом, вертикальное отверстие которого закрывают пробкой,

---

[1] См. стр. 62 (приготовление абсолютного этилового спирта).
[2] См. стр. 6 (правила работы с металлическим натрием).

а в боковое вставляют обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой (рис. 16). 2,3 *г* металлического натрия (с блестящей поверхностью)[1] помещают в стаканчик с керосином. Затем отрезают от него небольшие кусочки, тщательно отжимают их в фильтровальной бумаге и постепенно вносят через вертикальное отверстие форштосса в реакционную колбу. Когда взаимодействие натрия со спиртом закончится, реакционную смесь охлаждают. В колбу вносят 9,4 *г* фенола, растворенного в небольшом количестве абсолютного этилового спирта, и 15,4 *мл* иодистого этила. Реакционную смесь нагревают на водяной бане (температура воды примерно 70 °С) до тех пор, пока раствор не перестанет показывать щелочную реакцию на лакмус. Затем колбу соединяют с нисходящим холодильником (рис. 43) и отгоняют этиловый спирт. К остатку в колбе добавляют воду (для растворения иодида натрия). Смесь переносят в делительную воронку и трижды экстрагируют фенетол диэтиловым эфиром (порциями по 15 *мл*). Объединенные эфирные вытяжки промывают 10-процентным раствором гидроксида натрия (для удаления фенола) и сушат хлоридом кальция. Отгоняют диэтиловый эфир (рис. 29), а затем из той же колбы — фенетол. Собирают фракцию, кипящую в пределах 167—172 °С. Выход фенетола около 9 *г*.

Фенетол (фенилэтиловый эфир, этоксибензол) — бесцветная жидкость со своеобразным приятным запахом, нерастворим в воде, хорошо растворим в этаноле и эфире. Молекулярная масса 122,17; температура плавления −30,2 °С; температура кипения 172 °С; d_4^{20} 0,9666; n_D^{20} 1,5076.

Качественные реакции (см. стр. 88. «Этиловый эфир β-нафтола»). После кипячения с бромоводородной кислотой жидкость делят на две части. В одной части фенол обнаруживают реакцией с хлоридом железа (III), в другой — реакцией с азотистой кислотой.

1. С хлоридом железа (III) фенол образует фиолетовую (аметистовую) окраску.

2. С азотистой кислотой фенолы с незамещенным пара-положением дают нитрозофенолы, которые в присутствии концентрированной серной кислоты конденсируются с избытком фенола. Образуются продукты конденсации ярко-зеленой или синей окраски, растворимые в щелочи:

$$HO-C_6H_5 + HO-NO \xrightarrow[-H_2O]{} HO-C_6H_4-N{=}O \rightleftarrows O{=}C_6H_4{=}N-OH \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{+C_6H_5OH} O{=}C_6H_4{=}N-C_6H_4-OH$$

[1] См. стр. 6 (правила работы с металлическим натрием).

К 0,5 *мл* концентрированной серной кислоты добавляют несколько капель раствора, содержащего фенол (см. выше), и затем одну каплю 10-процентного раствора нитрита натрия. При встряхивании смесь окрашивается в фиолетово-синий цвет. Жидкость осторожно выливают в 5 *мл* воды. Образуется розово-красный раствор. 1 *мл* этого раствора подщелачивают 1 н. раствором гидроксида натрия; розовая окраска переходит в зеленую. Затем появляется синий оттенок.

18. Феноксиуксусная кислота

$$C_6H_5OH + 2NaOH + Cl{-}CH_2{-}COOH + HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5{-}O{-}CH_2{-}COOH + 2NaCl + 2H_2O$$

Реактивы. Фенол[1] 3 *г*, гидроксид натрия 4,8 *г*, хлоруксусная кислота 9,1 *г* (7,5 *мл* 50-процентного водного раствора), соляная кислота, диэтиловый эфир, карбонат натрия.

С фенолом надо работать в резиновых перчатках и защитных очках!

В круглодонной колбе емкостью 100 *мл* растворяют 4,8 *г* гидроксида натрия в 10 *мл* воды и вносят в полученный раствор 3 *г* фенола[2]. После растворения фенола смесь охлаждают и прибавляют к ней 7,5 *мл* 50-процентного водного раствора хлоруксусной кислоты. Затем соединяют колбу с обратным водяным холодильником и нагревают 1 *ч* на кипящей водяной бане. Если выпадает осадок, то к горячей реакционной смеси добавляют немного воды. Колбу охлаждают до комнатной температуры, после чего осторожно подкисляют реакционную смесь 10-процентным раствором соляной кислоты до кислой реакции по конго красному. Раствор переливают в делительную воронку и два раза экстрагируют феноксиуксусную кислоту диэтиловым эфиром (порциями по 10 *мл*). Объединенные эфирные вытяжки помещают в коническую колбу емкостью 100—150 *мл* и обрабатывают 40 *мл* 10-процентного раствора карбоната натрия, добавляя его небольшими порциями при размешивании (происходит вспенивание вследствие выделения углекислого газа). После нейтрализации отделяют с помощью делительной воронки нижний водный слой, в котором находится натриевая соль феноксиуксусной кислоты (верхний эфирный слой отбрасывают). Свободную феноксиуксусную кислоту выделяют из натриевой соли при подкислении ее водного раствора 2 н. раствором соляной кислоты до кислой реакции по конго красному (соляную кислоту добавляют небольшими порциями при помешивании раствора). Полученный кислый раствор охлаждают в ледяной

---

[1] См. стр. 7, п. 12 (правила работы с фенолом).

[2] Фенол можно отвешивать в расплавленном виде (темп. пл. 41 °С).

воде, отсасывают выпавшую феноксиуксусную кислоту на воронке Бюхнера, затем промывают ее на фильтре небольшим количество ледяной воды и высушивают на воздухе. Определяют температуру плавления (98 °С). Если продукт получился недостаточно чистым, его перекристаллизовывают из воды. Выход феноксиуксусной кислоты около 3,5 *г*.

Феноксиуксусная кислота (фениловый простой эфир гликолевой кислоты) кристаллизуется из воды в виде бесцветных пластинок или игл. Растворима в этаноле, эфире, бензоле, уксусной кислоте; в 100 *г* воды при 10 °С растворяется 1,2 *г*. Молекулярная масса 152,15; температура плавления 99 °С; температура кипения 285 °С (происходит разложение).

Качественные реакции. 1. В пробирку наливают 3 *мл* 5-процентного раствора гидрокарбоната натрия и добавляют несколько кристалликов феноксиуксусной кислоты. Наблюдается выделение углекислого газа, что служит доказательством присутствия карбоксильной группы. (Кроме карбоновых кислот положительную реакцию с гидрокарбонатом натрия дают сульфокислоты, ди- и тринитрофенолы.)

2. В пробирке растворяют в 10-процентном растворе карбоната натрия примерно 0,1 *г* феноксиуксусной кислоты. К полученному раствору натриевой соли феноксиуксусной кислоты добавляют несколько миллилитров водного раствора одного из веществ: нитрата серебра, нитрата свинца или хлорида бария. Выпадает осадок соответственно серебряной, свинцовой или бариевой соли феноксиуксусной кислоты.

19. Нитрометан

$$2Cl-CH_2-COOH+Na_2CO_3+2NaNO_2+H_2O\rightarrow$$
$$\rightarrow 2CH_3-NO_2+2NaHCO_3+CO_2+2NaCl$$

Реактивы. Монохлоруксусная кислота 18,9 *г*, карбонат натрия (безводный) 10,6 *г*, нитрит натрия 14 *г*, хлорид натрия, хлорид кальция.

При работе с хлоруксусной кислотой следует соблюдать осторожность! Она вызывает ожоги кожи. Нитрометан — ядовитое вещество.

К круглодонной колбе емкостью 200 *мл* (с широким коротким горлом) подбирают пробку с двумя отверстиями: в одно из них вставляют термометр, который погружают в реакционную смесь, в другое — согнутую под острым углом стеклянную трубку; ее соединяют с нисходящим холодильником (рис. 49). Приемник охлаждают снаружи водой. В реакционной колбе растворяют 18,9 *г* монохлоруксусной кислоты в 40 *мл* холодной воды и постепенно, при тщательном перемешивании нейтрализуют ее 10,6 *г* безводного карбоната натрия. Реакция среды должна быть слабощелочной по фенолфталеину. Затем приливают раствор 14 *г* нитрита натрия в 40 *мл* во-

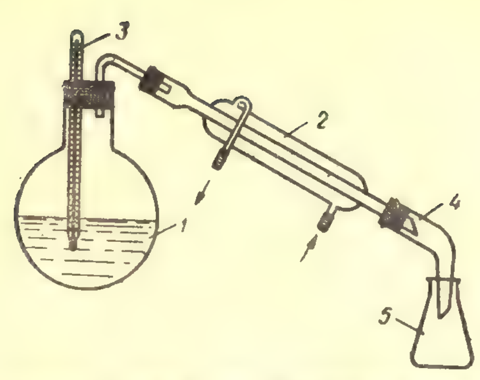


Рис. 49. Прибор для получения нитрометана:

1 — круглодонная колба; *2* — холодильник; *3* — термометр; *4* — алонж; *5* — приемник

ды, собирают прибор и медленно нагревают колбу маленьким пламенем горелки на асбестовой сетке. Как только начнут выделяться пузырьки углекислого газа (при 80—85 °С), нагревание прекращают. При 85 °С реакция разложения натриевой соли нитроуксусной кислоты (промежуточного продукта) происходит так быстро, что дальнейшего нагревания не требуется. Образующийся нитрометан отгоняется с водой в виде маслянистых капель. По мере отгонки содержимое колбы буреет и температура самопроизвольно повышается до 100 °С. Когда реакция почти закончится, нагревание возобновляют, доводя за 10 *мин* температуру до 110 °С. С помощью делительной воронки отделяют нитрометан (нижний слой). Водный слой (верхний) насыщают хлоридом натрия (из расчета примерно 10 *г* на 30 *мл* раствора), переливают его в тот же прибор и отгоняют еще некоторое количество нитрометана. Весь нитрометан сушат хлоридом кальция и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 98—102 °С. Выход 4,5 *г*.

Нитрометан — бесцветная жидкость со своеобразным запахом, растворим в спирте и эфире, в 100 *г* воды растворяется 9—10 *г* нитрометана. Молекулярная масса 61,041; температура плавления −29 °С; температура кипения 101 °С; d_4^{20} 1,130; n_D^{20} 1,38188.

Качественные реакции. 1. *Восстановление нитрогруппы.* Несколько капель нитрометана растворяют в 1—2 *мл* 30-процентного раствора едкого натра, вносят кусочек цинка и смесь нагревают (в вытяжном шкафу).

Отмечают характерный запах метиламина и посинение поднесенной к отверстию пробирки влажной красной лакмусовой бумажки.

2. *Образование солей аци-формы нитросоединений.* Растворяют 0,5 *мл* нитрометана в 1 *мл* 1 н. раствора щелочи; раствор окрашивается в желтый цвет. Затем прибавляют несколько капель 2-процентного раствора хлорида железа (III), появляется осадок гидроксида железа (III). После охлаждения в пробирку осторожно, по каплям прибавляют раствор разбавленной соляной кислоты до появления кроваво-красного окрашивания. Интенсивно окрашенные соли с разбавленным водным

раствором хлорида железа (III) дают первичные и вторичные нитросоединения.

3. *Образование щелочной соли нитроловой кислоты.* Первичные нитросоединения образуют с азотистой кислотой нитроловые кислоты, щелочные соли которых окрашены в оранжево-красный цвет:

$$CH_3-NO_2 \xrightarrow[-H_2O]{HO-NO} O=N-CH_2-NO_2 \rightleftarrows$$

$$HO-N=CH-NO_2 \xrightarrow[-H_2O]{NaOH} NaO-N=CH-NO_2$$

Несколько капель нитрометана смешивают с 1,5 *мл* 1 н. раствора гидроксида натрия. Полученную прозрачную жидкость охлаждают в воде и прибавляют около 1 *мл* 10-процентного раствора нитрита натрия и затем 5-процентную серную кислоту (по каплям) до появления оранжево-красного окрашивания и последующего исчезновения окраски. Добавление щелочи снова вызывает окрашивание.

20. 2-Нитропропан

$$CH_3-\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{CH}}-CH_3+AgNO_2 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3+AgI$$

Реактивы. Иодистый изопропил 12,7 *мл*, нитрит серебра[1] 19 *г*.

В круглодонную колбу емкостью 150 *мл*, снабженную двурогим форштоссом с капельной воронкой и обратным холодильником (рис. 16), помещают тщательно приготовленную смесь из 19 *г* нитрита серебра и 60 *г* мелкого, хорошо высушенного песка[2]. К смеси постепенно добавляют из капельной воронки 12,7 *мл* иодистого изопропила, регулируя скорость так, чтобы реакционная смесь все время слабо кипела. Реакция идет с саморазогреванием, наружного охлаждения не требуется. После прибавления всего иодистого изопропила реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 30 *мин* при периодическом размешивании. Затем колбу охлаждают на воздухе, соединяют ее при помощи изогнутой стеклянной трубки с нисходящим холодильником (рис. 43) и отгоняют на водяной бане изопропилнитрит (побочный продукт). Температура кипения изопропилнитрита 45 °С; выход около 3 *г*. Основной продукт реакции — 2-нитропропан — отгоняют, нагревая колбу коптящим пламенем горелки (предварительно колбу надо насухо вытереть). Полученный темно-бурого цвета дистиллят

---

[1] См. стр. 234 (приготовление нитрита серебра).

[2] Обычный песок измельчают, тщательно промывают кипящей водой и высушивают.

переносят в маленькую колбу Вюрца с высоким отводом (лучше в колбочку с дефлегматором) и перегоняют 2-нитропропан, собирая фракцию, кипящую при 115—123 °С. Выход его около 3,5 *г*.

2-Нитропропан (*втор*-нитропропан) — бесцветная жидкость, растворим в этаноле и эфире, в 100 *г* воды растворяется 1,7 *г*. Молекулярная масса 89,10; температура плавления —93 °С; температура кипения 120 °С; d_{20}^{20} 0,992.

Качественные реакции. 1 и 2. (См. опыты 1 и 2 на стр. 94, «Нитрометан».)

3. Вторичные нитросоединения с азотистой кислотой дают псевдонитролы, которые в расплавах и в растворах органических растворителей имеют бирюзовую окраску:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-NO_2 + HO-NO \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} NO_2 \\ N=O \end{matrix} + H_2O$$

К 0,5 *мл* 2-нитропропана добавляют 3 *мл* 2,5-процентного спиртоводного раствора гидроксида калия и 0,5 *г* нитрита натрия, после чего осторожно приливают 20-процентную серную кислоту до появления бирюзового окрашивания.

21. Уксусноэтиловый эфир

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \overset{(H_2SO_4)}{\rightleftharpoons} CH_3-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O-C_2H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Реактивы. Уксусная кислота ледяная 20 *мл*, этиловый спирт 22,5 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), карбонат натрия, хлорид кальция.

В колбу Вюрца емкостью 100 *мл* помещают 2,5 *мл* этилового спирта и осторожно при перемешивании добавляют 2,5 *мл* концентрированной серной кислоты. После этого колбу соединяют с нисходящим водяным холодильником, закрывают пробкой, в которую вставлена капельная воронка, и нагревают на масляной бане до 140 °С (термометр опущен в баню)[1] (рис. 50). В нагретую жидкость постепенно приливают из капельной воронки смесь 20 *мл* этилового спирта и 20 *мл* ледяной уксусной кислоты с такой скоростью, с какой отгоняется образующийся этилацетат. В процессе отгонки, которая длится около 2 *ч*, поддерживают температуру бани 140 °С (при более высокой температуре усиливается образование побочного продукта — диэтилового эфира). По окончании реакции полученный дистиллят, содержащий примесь уксусной кисло-

[1] Вместо масляной можно использовать песчаную баню, но в этом случае термометр опускают в реакционную смесь, причем температура смеси не должна быть выше 110—120 °С.

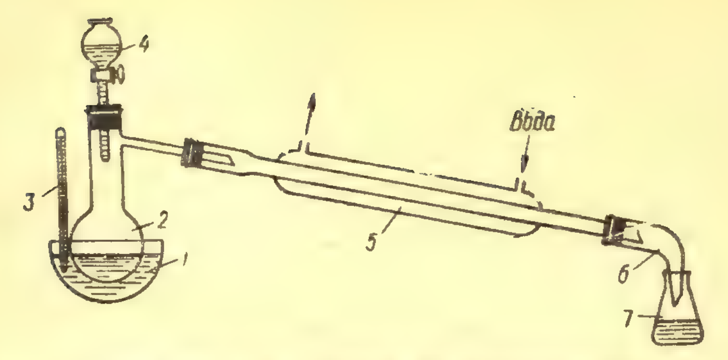


Рис. 50. Прибор для получения уксусноэтилового эфира:
1 — масляная (металлическая) баня; 2 — колба Вюрца; 3 — термометр; 4 — капельная воронка; 5 — холодильник; 6 — алонж; 7 — колба-приемник

ты, нейтрализуют концентрированным раствором карбоната натрия. Его добавляют постепенно, при перемешивании жидкости стеклянной палочкой (происходит вспенивание вследствие выделения углекислого газа). Раствор карбоната натрия добавляют до тех пор, пока синяя лакмусовая бумажка, опущенная в верхний (эфирный) слой, не перестанет краснеть. Уксусноэтиловый эфир отделяют при помощи делительной воронки от нижнего водного слоя и встряхивают с насыщенным раствором хлорида кальция[1] (8 *г* хлорида кальция в 8 *мл* воды). Отделив эфир, его сушат хлоридом кальция и перегоняют на водяной бане. При 71—75 °С отгоняется азеотропная смесь уксусноэтилового эфира, этанола и воды, при 75—78 °С перегоняется практически чистый уксусноэтиловый эфир. Его выход 20 *г*.

Уксусноэтиловый эфир (этилацетат) — бесцветная жидкость, смешивается с этанолом, эфиром, хлороформом, бензолом, ограниченно растворяется в воде. Молекулярная масса 88,10; температура плавления —83,6 °С; температура кипения 77,15 °С; d_4^{20} 0,901; n_D^{20} 1,3724.

Этилацетат образует с этанолом и водой следующие азеотропные смеси: а) 91,8% этилацетата и 8,2% воды, кипит при 70,4 °С; б) 83,2% этилацетата, 9% этанола и 7,8% воды, кипит при 70,3 °С; в) 69,2% этилацетата и 30,8% этанола, кипит при 71,8 °С.

К а ч е с т в е н н а я р е а к ц и я. *Гидроксамовая проба.* При взаимодействии сложных эфиров с гидроксиламином об-

---

[1] Хлорид кальция используют для удаления примеси этилового спирта; с первичными спиртами он образует кристаллические соединения. В данном случае получается соединение состава $CaCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$, нерастворимое в уксусноэтиловом эфире, но растворимое в воде.

разуются гидроксамовые кислоты, которые с хлоридом железа (III) дают интенсивно окрашенные соединения:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OR'\end{matrix} + H_2N-OH \xrightarrow[-R'OH]{} R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow NH-OH\end{matrix}$$

$$\xrightarrow[-HCl]{FeCl_3} \left[R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow NH-O\end{matrix}\right]_3 Fe^{+3}$$

Гидроксамовую пробу дают также хлорангидриды, ангидриды и др.

В пробирке нагревают 2—3 капли сложного эфира с 2 каплями насыщенного раствора солянокислого гидроксиламина в метиловом спирте и оставляют на 1 *мин*. Затем добавляют 1 каплю насыщенного спиртового раствора гидроксида калия и осторожно нагревают до начала кипения. После охлаждения смесь подкисляют 3—5 каплями 1 н. раствора соляной кислоты и добавляют 1 каплю 3-процентного раствора хлорида железа (III). Появляется розовая, красная или фиолетовая окраска.

22. Уксуснобутиловый эфир

$$CH_3COOH + н\text{-}C_4H_9OH \underset{}{\overset{(H_2SO_4)}{\rightleftarrows}} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_4H_9\text{-}н + H_2O$$

Реактивы. Уксусная кислота ледяная 10 *мл*, *н*-бутиловый спирт 15,4 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), карбонат натрия, хлорид кальция (или сульфат натрия безводный).

В круглодонную колбу емкостью 50—100 *мл* наливают 10 *мл* ледяной уксусной кислоты, 15,4 *мл* *н*-бутилового спирта и 1 *мл* концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют с двурогим форштоссом, в который вставлена капельная воронка и водяной холодильник с «ловушкой» для воды (рис. 46), и нагревают на песчаной бане. Реакционная смесь должна кипеть. Постепенно в «ловушке» собирается жидкость[1], разделяющаяся на два слоя. Нижний слой (воду) сливают в мерный цилиндр, а верхний (смесь бутилового спирта и бутилацетата) возвращают с помощью капельной воронки обратно в колбу. Реакция считается законченной, когда количество выделившейся воды будет равно вычисленному по уравнению (примерно через 3,5—4 *ч*). После охлаждения реакционную смесь переливают из колбы в делительную воронку, промывают водой, затем 10-процентным раствором карбоната натрия (до нейтральной реакции по лакмусу) и снова водой. Уксуснобути-

---

[1] Если жидкость медленно собирается в «ловушке», горло колбы и нижнюю часть форштосса закрывают асбестом.

ловый эфир сушат хлоридом кальция или прокаленным сульфатом натрия и перегоняют из колбы с дефлегматором (рис. 31). Собирают фракцию, кипящую при 123—128 °С. Выход уксуснобутилового эфира 13,5 *г*.

Уксуснобутиловый эфир (бутилацетат) — бесцветная жидкость, смешивается с этанолом и эфиром, в 100 *г* воды при 25 °С растворяется 0,5 *г*. Молекулярная масса 116,16; температура плавления —76,8 °С; температура кипения 124—126 °С; d_4^{20} 0,882.

Качественная реакция. *Гидроксамовая проба* (см. стр. 97, «Уксусноэтиловый эфир»).

23. Уксусноизоамиловый эфир

$$CH_3COOH + HO-C_5H_{11}\text{-}н \xrightleftharpoons{(H_2SO_4)} CH_3-\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}-O-C_5H_{11}\text{-}н + H_2O$$

1. Способ получения с удалением воды азеотропной отгонкой с изоамиловым спиртом

Реактивы. Уксусная кислота ледяная 8,5 *мл*, изоамиловый спирт 13 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), карбонат натрия, хлорид кальция (или безводный сульфат натрия).

Методика работы аналогична описанной в синтезе «Уксуснобутиловый эфир». Основная фракция отгоняется при 138—142 °С. Выход уксусноизоамилового эфира 13,5 *г*.

2. Способ получения с удалением воды азеотропной отгонкой с бензолом

Реактивы. Уксусная кислота (80-процентная) 10 *мл*, изоамиловый спирт 13 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), бензол, карбонат натрия, хлорид кальция (или безводный сульфат натрия).

В круглодонную колбу емкостью 50—100 *мл* наливают 13 *мл* изоамилового спирта, 10 *мл* 80-процентной уксусной кислоты, 12,5 *мл* бензола и 2—3 капли концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют через «ловушку» для воды с обратным водяным холодильником (рис. 47) и нагревают на песчаной бане до сильного кипения реакционной смеси. Отгоняющиеся пары конденсируются в обратном холодильнике, и конденсат попадает в «ловушку», где расслаивается. Нижний (водный) слой периодически сливают в мерный цилиндр. Верхний слой, состоящий из бензола, изоамилацетата, уксусной кислоты и изоамилового спирта, по мере накопления в «ловушке» стекает обратно в колбу. Реакция считается законченной, когда слой воды в «ловушке» перестает изменяться или когда выделится рассчитанное по уравнению реакции количество воды (обычно реакция длится 3—4 *ч*). По оконча-

нии реакции растворы из реакционной колбы и из «ловушки» переносят в колбу Вюрца, снабженную термометром и соединенную с нисходящим водяным холодильником, и отгоняют бензол (при 80—81 °С), нагревая колбу на песчаной бане. После охлаждения колбы Вюрца до комнатной температуры остаток из нее переносят в делительную воронку, промывают два раза водой (по 25—30 *мл*), 10-процентным раствором карбоната натрия до нейтральной реакции по лакмусу и снова водой. Изоамилацетат (верхний слой) отделяют от воды, сливают в коническую колбу и сушат безводным сульфатом натрия или хлоридом кальция. (Если водный слой недостаточно хорошо отделяется от эфирного, к смеси добавляют 2,5 *г* хлорида натрия и тщательно перемешивают ее. Высаливание снижает растворимость сложного эфира в воде.) Перегоняют уксусноизоамиловый эфир из колбы Вюрца или из круглодонной колбы с дефлегматором (рис. 31), собирая фракцию, кипящую в пределах 138—142 °С. Выход его 13 *г*.

Таким же способом можно получить уксуснобутиловый эфир.

Уксусноизоамиловый эфир (изоамилацетат) — бесцветная жидкость с приятным запахом (грушевая эссенция), смешивается с этанолом и эфиром, в 100 *г* воды при 25° С растворяется 0,16 *г* изоамилацетата. Молекулярная масса 130,19; температура плавления —78,5 °С; температура кипения 138—140 °С; d_4^{25} 0,8699; n_D^{20} 1,4053.

Качественная реакция. *Гидроксамовая проба* (см. стр. 97, «Уксусноэтиловый эфир»).

24. Бензойноэтиловый эфир

$$C_6H_5COOH + C_2H_5OH \overset{(H_2SO_4)}{\rightleftharpoons} C_6H_5COOC_2H_5 + H_2O$$

Реактивы. Бензойная кислота 10 *г*, этиловый спирт абсолютный[1] 33 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), карбонат натрия, хлорид кальция.

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл* помещают 10 *г* бензойной кислоты, 33 *мл* абсолютного этилового спирта и 1 *мл* концентрированной серной кислоты. Смесь тщательно перемешивают. Колбу соединяют с обратным водяным холодильником, к которому присоединена хлоркальциевая трубка, и нагревают на кипящей водяной бане в течение четырех часов при периодическом перемешивании. Затем заменяют обратный холодильник нисходящим и отгоняют как можно полно не вступивший в реакцию этиловый спирт. Остаток охлаждают, выливают в 80 *мл* холодной воды и нейтрализуют твердым карбонатом натрия, который добавляют небольшими порциями до тех пор, пока реакция среды не станет слабощелочной по лак-

[1] См. стр. 62 (приготовление абсолютного этилового спирта).

мусу. Это необходимо для того, чтобы перевести свободную бензойную кислоту в натриевую соль, которая не извлекается диэтиловым эфиром. Двухфазную смесь переносят в делительную воронку и извлекают бензойноэтиловый эфир 3—4 раза диэтиловым эфиром (порциями по 15 *мл*). Эфирные вытяжки объединяют и сушат хлоридом кальция. Затем переливают раствор в колбу Вюрца, отгоняют диэтиловый эфир на водяной бане. Из той же колбы, предварительно насухо ее вытерев и соединив с воздушным холодильником, отгоняют бензойноэтиловый эфир. Собирают фракцию, кипящую при 210—214 °С. Выход бензойноэтилового эфира 11 *г*.

Бензойноэтиловый эфир рекомендуется перегонять в вакууме.

Аналогичным способом можно получить этиловый эфир коричной кислоты (температура кипения 271 °С).

Бензойноэтиловый эфир (этилбензоат, этилбензоилкарбоксилат) — бесцветная жидкость с фруктовым запахом, смешивается с диэтиловым эфиром, растворим в этаноле и хлороформе, практически нерастворим в воде (в 100 *г* воды растворяется 0,08 *г*). Молекулярная масса 150,18; температура плавления —34,6 °С; температура кипения 212,6 °С; d_4^{20} 1,047; n_D^{20} 1,3200.

Качественная реакция. *Гидролиз бензойноэтилового эфира.* 1 *мл* бензойноэтилового эфира наливают в небольшую круглодонную колбу, добавляют 20 *мл* 10-процентного раствора едкого натра и кипятильники. Смесь слабо кипятят до тех пор, пока не исчезнет маслянистый слой эфира (около 30 *мин*). При подкислении раствора разбавленной соляной кислотой и последующем охлаждении ледяной водой выделяются кристаллы бензойной кислоты.

25. Диэтиловый эфир щавелевой кислоты

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2C_2H_5OH \underset{}{\overset{(HCl)}{\rightleftarrows}} \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O$$

Реактивы. Щавелевая кислота безводная[1] 15 *г*, этиловый спирт абсолютный[2] 23 *мл*, хлороводород[3], карбонат натрия, хлорид кальция, хлорид натрия, серная кислота (*d*—1,84).

Работу проводить в вытяжном шкафу! Щавелевая кислота раздражает кожу и слизистые оболочки дыхательных путей. Хлороводород раздражает слизистые оболочки.

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл* помещают 15 *г* растертой в порошок безводной щавелевой кислоты, прилива-

---

[1] См. стр. 234 (получение безводной щавелевой кислоты).
[2] См. стр. 62 (получение абсолютного этилового спирта).
[3] См. стр. 233 (получение хлороводорода).

ют 23 *мл* абсолютного этилового спирта. При помощи двурогого форштосса присоединяют к колбе обратный водяной холодильник (рис. 16). Верхний конец холодильника закрывают хлоркальциевой трубкой. В прямое колено форштосса вставляют изогнутую под прямым углом стеклянную трубку, доходящую почти до дна колбы. В реакционную колбу пропускают сильный ток сухого хлороводорода (рис. 44), смесь при этом сильно разогревается. Через 10 *мин*, не переставая пропускать хлороводород, колбу помещают в ледяную баню. Хлороводород продолжают пропускать до тех пор, пока он не перестанет поглощаться и не начнет выделяться через хлоркальциевую трубку. Щавелевая кислота при этом должна полностью раствориться. По окончании реакции жидкость из колбы постепенно, при перемешивании выливают в стакан, в котором находится смесь из 115 *г* толченого льда и 50 *г* растертого в порошок кристаллического карбоната натрия. Выделившийся диэтиловый эфир щавелевой кислоты отделяют[1] при помощи делительной воронки, промывают небольшим количеством холодной воды, сушат хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца, собирая фракцию, кипящую при 184—188 °С. Выход диэтилового эфира щавелевой кислоты 12 *г*.

Диэтиловый эфир щавелевой кислоты (этилоксалат) — бесцветная жидкость со слабым приятным запахом, смешивается с этанолом и диэтиловым эфиром, малорастворим в воде. Молекулярная масса 146,15; температура плавления —40,6 °С; температура кипения 185,4 °С; d_4^{20} 1,0785; n_D^{20} 1,4101.

Качественная реакция (гидролиз). 1 *мл* диэтилового эфира щавелевой кислоты кипятят с 10-процентным раствором карбоната натрия до полного растворения. Полученный гидролизат подкисляют уксусной кислотой и добавляют 5-процентный раствор хлорида кальция. Образуется осадок оксалата кальция.

26. Этиловый эфир муравьиной кислоты

$$HCOOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons HCOOC_2H_5 + H_2O$$

Реактивы. Муравьиная кислота (96-процентная) 9 *мл*, этиловый спирт 14 *мл*, карбонат натрия, хлорид кальция.

При работе необходимо соблюдать осторожность! Муравьиная кислота раздражает кожу.

---

[1] Если образуется эмульсия, которая затрудняет отделение слоя диэтилового эфира щавелевой кислоты, то смесь 2—3 раза экстрагируют диэтиловым эфиром (порциями по 20 *мл*). Объединенные эфирные вытяжки промывают водой и высушивают хлоридом кальция. После отгонки диэтилового эфира (на водяной бане) перегоняют диэтиловый эфир щавелевой кислоты. Диэтилоксалат легко гидролизуется, поэтому его нельзя оставлять в воде до следующего дня.

В круглодонной колбе емкостью 50 *мл* смешивают 9 *мл* 96-процентной муравьиной кислоты и 14 *мл* этилового спирта и добавляют 2,5 *г* безводного хлорида кальция. Колбу соединяют с дефлегматором и нисходящим водяным холодильником (рис. 31) и нагревают на водяной бане. По мере образования этиловый эфир муравьиной кислоты отгоняется, его собирают в приемник, охлаждаемый водой со льдом. После окончания реакции содержимое приемника переносят в делительную воронку, отделяют этилформиат, промывают его водой, 10-процентным раствором карбоната натрия и затем снова водой. Этиловый эфир муравьиной кислоты сушат хлоридом кальция и перегоняют на водяной бане из колбы с высоким дефлегматором. Собирают фракцию, кипящую при 53—56 °С. Выход эфира 13 *г*.

Этиловый эфир муравьиной кислоты (этилформиат, этилметаноат) — бесцветная жидкость, растворим в этаноле и диэтиловом эфире, в 100 *г* воды при 25 °С растворяется 11,8 *г*. Молекулярная масса 74,08; температура плавления —80,5 °С; температура кипения 54,3 °С; d_4^{20} 0,9168; n_D^{20} 1,3600.

Качественная реакция. *Гидроксамовая проба* (см. стр. 97, «Уксусноэтиловый эфир»).

27. Этиловый эфир хлоруксусной кислоты

$$Cl-CH_2-COOH+C_2H_5OH \rightleftarrows Cl-CH_2-COOC_2H_5+H_2O$$

Реактивы. Хлоруксусная кислота 10 *г*, этиловый спирт абсолютный[1] 7,7 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), гидрокарбонат натрия, хлорид кальция.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

Хлоруксусная кислота вызывает ожоги. Этиловый эфир хлоруксусной кислоты раздражает слизистые оболочки (лакриматор).

В круглодонной колбе емкостью 50 *мл* готовят смесь из 10 *г* хлоруксусной кислоты, 7,7 *мл* абсолютного этилового спирта и 0,7 *мл* концентрированной серной кислоты. Колбу закрывают обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и реакционную смесь кипятят в течение 3 *ч* на водяной бане. После охлаждения смесь выливают в 50 *мл* холодной воды, отделяют с помощью делительной воронки нижний слой (этиловый эфир хлоруксусной кислоты) и промывают его 5 *мл* насыщенного раствора гидрокарбоната натрия. Сырой эфир сушат хлоридом кальция и перегоняют из небольшой колбы с дефлегматором (рис. 31), собирая фракцию с температурой кипения 142—146 °С. Выход эфира 7,5 *г*.

Этиловый эфир хлоруксусной кислоты (этилхлорацетат) — бесцветная жидкость с острым запахом, раздражает слизистые

---

[1] См. стр. 62 (приготовление абсолютного этилового спирта).

оболочки, смешивается с этанолом и эфиром, в воде нерастворим. Молекулярная масса 122,55; температура плавления —26,0 °С; температура кипения 144,2 °С; d_4^{20} 1,159; n_D^{20} 1,4230.

28. Метиловый эфир салициловой кислоты

$$C_6H_4(OH)COOH + CH_3OH \xrightleftharpoons{(H_2SO_4)} C_6H_4(OH)COOCH_3 + H_2O$$

Реактивы. Салициловая кислота 11,5 *г*, метиловый спирт[1] безводный 34 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), карбонат натрия, сульфат магния безводный.

При работе необходимо соблюдать осторожность!

Метиловый спирт — легколетучее, ядовитое вещество.

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл* помещают 11,5 *г* салициловой кислоты, 34 *мл* безводного метилового спирта и медленно, при сильном встряхивании прибавляют 3,4 *мл* концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют с обратным водяным холодильником и в течение 6 *ч* нагревают смесь на водяной бане при слабом кипении. Затем заменяют обратный холодильник нисходящим и отгоняют избыток метилового спирта. После охлаждения смесь переливают в делительную воронку и встряхивают со 100 *мл* воды. Верхний маслообразный слой промывают сначала 10 *мл* воды, затем концентрированным раствором карбоната натрия до щелочной реакции на лакмус (*осторожно!* Происходит выделение углекислого газа) и снова водой. Если при промывании метилового эфира салициловой кислоты образуется эмульсия, то к ней добавляют примерно 5 *мл* четыреххлористого углерода. После сильного встряхивания эмульсия расслаивается: раствор метилового эфира салициловой кислоты в четыреххлористом углероде образует нижний слой. Метиловый эфир салициловой кислоты сушат безводным сульфатом магния (примерно 1,7 *г*) в течение 5 *ч*. Затем сухой эфир фильтруют через маленький фильтр в колбу Вюрца с низко припаянной отводной трубкой и перегоняют его. Фракцию собирают с температурой кипения 221—224° С. Лучше перегонку проводить в вакууме. В этом случае собирают фракцию, кипящую при 115—117 °С (при 20 *мм рт. ст.*). Выход 10 *г*.

Метиловый эфир салициловой кислоты (метилсалицилат, гаультеровое масло) — бесцветная жидкость с запахом плющевого (гаультерового) масла, смешивается с этанолом и диэтиловым эфиром, растворим в ледяной уксусной кислоте, сероуглероде, в 100 *г* воды при 30 °С растворяется 0,074 *г*. Мо-

[1] См. стр. 63 (правила работы с метиловым спиртом).

лекулярная масса 152,15; температура плавления —8,6 °С; температура кипения 223° С (101° С при 12 *мм рт. ст.*), d_4^{20} 1,1840.

Качественная реакция. 1 каплю метилового эфира салициловой кислоты растворяют в спирте. Полученный раствор разбавляют небольшим количеством воды и добавляют 2—3 капли 2-процентного раствора хлорида железа (III). Образуется красно-фиолетовое окрашивание (реакция на фенольный гидроксил).

29. Изоамиловый эфир салициловой кислоты

$$C_6H_4(OH)COOH + C_5H_{11}OH \xrightleftharpoons{(H_2SO_4)} C_6H_4(OH)COOC_5H_{11} + H_2O$$

Реактивы. Салициловая кислота 11,5 *г*, изоамиловый спирт 90 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), карбонат натрия, сульфат натрия безводный.

Изоамиловый эфир салициловой кислоты получают способом, аналогичным получению метилового эфира салициловой кислоты. Отличия заключаются в том, что, во-первых, избыток изоамилового спирта отгоняют при нагревании смеси на асбестовой сетке, а не на водяной бане. Во-вторых, высушенный изоамиловый эфир салициловой кислоты перегоняют в вакууме. Собирают фракцию, кипящую при 151—152 °С (при 15 *мм рт. ст.*). Выход эфира 8 *г*.

Изоамиловый эфир салициловой кислоты (изоамилсалицилат, изоамил-*о*-оксибензоат) — желтоватая жидкость с запахом, напоминающим запах клевера и некоторых видов орхидей, смешивается с диэтиловым эфиром, растворяется в хлороформе, в 100 *г* этанола растворяется 33 *г* эфира, в воде почти нерастворим (в 100 *г* при 22° С растворяется 0,004 *г*). Молекулярная масса 208,26; температура кипения 273 °С; 151—152 °С при 15 *мм рт. ст.*; 128—130° С при 12 *мм рт. ст.*; d_4^{25} 1,042.

Качественная реакция (см. стр. 105, «Метиловый эфир салициловой кислоты»).

30. Диэтиловый эфир янтарной кислоты

$$\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} + 2C_2H_5OH \xrightleftharpoons{(H_2SO_4)} \begin{matrix} CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O$$

Реактивы. Янтарная кислота 9 *г*, этиловый спирт 28 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), толуол, карбонат натрия безводный.

В колбу Вюрца емкостью 100 *мл* помещают 9 *г* янтарной кислоты, 28 *мл* этилового спирта, 12 *мл* толуола и 1—2 капли концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют с термометром и водяным холодильником (рис. 29) и нагревают на

масляной или глицериновой бане до слабого кипения реакционной смеси. При температуре 74—80 °С отгоняется азеотропная смесь этилового спирта, толуола и воды. Дистиллят сушат 12,5 *г* безводного карбоната калия, выливают обратно в колбу Вюрца и повторно перегоняют до тех пор, пока температура отходящего пара не достигнет 80 °С. Из остатка в колбе Вюрца отгоняют в вакууме (рис. 35) диэтиловый эфир янтарной кислоты. Собирают фракцию, кипящую при 105 °С (при 15 *мм рт. ст.*). Выход эфира 11,5 *г*.

Диэтиловый эфир янтарной кислоты (этилсукцинат) — бесцветная жидкость, смешивается с этанолом и диэтиловым эфиром, нерастворим в воде. Молекулярная масса 174,20; температура плавления —21 °С; температура кипения 217,7 °С; 105° С при 15 *мм рт. ст.*; 85—86° С при 6 *мм рт. ст.*; d_4^{20} 1,0402; n_D^{20} 1,4200.

31. Диметиловый эфир малеиновой кислоты и диметиловый эфир фумаровой кислоты

а) (малеиновый ангидрид: H—C—C(=O), ‖, H—C—C(=O), циклический —O—) $+ 2CH_3OH \rightleftarrows$ H—C—COOCH₃ ‖ H—C—COOCH₃ $+ H_2O$

$$\begin{array}{c} H-C-COOCH_3 \\ \| \\ H-C-COOCH_3 \end{array} + H_2O$$

б)

$$\begin{array}{c} H-C-COOCH_3 \\ \| \\ H-C-COOCH_3 \end{array} \xrightarrow[(Br_2)]{h\nu} \begin{array}{c} H_3COOC-C-H \\ \| \\ H-C-COOCH_3 \end{array}$$

Реактивы. Малеиновый ангидрид 15 *г*, метиловый спирт[1] 50 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), карбонат натрия безводный, бром, четыреххлористый углерод.

При работе необходимо соблюдать осторожность! Метиловый спирт — легколетучее, ядовитое вещество.

1. Диметиловый эфир малеиновой кислоты

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл* помещают 7,5 *г* малеинового ангидрида, 50 *мл* метилового спирта, 2—3 капли концентрированной серной кислоты и несколько кипятильников. Колбу соединяют с обратным водяным холодильником и нагревают смесь на масляной бане при слабом кипении в течение 1 *ч*. Чтобы не допустить в процессе реакции изомеризации диметилового эфира малеиновой кислоты (*цис*-изомера) в диметиловый эфир фумаровой кислоты (*транс*-изомер), колбу закрывают от света асбестом. По окончании реакции смесь

[1] См. стр. 63 (правила работы с метиловым спиртом).

охлаждают до комнатной температуры и нейтрализуют сухим карбонатом натрия (*осторожно!* Выделяется углекислый газ). После нейтрализации отгоняют на водяной бане метиловый спирт, не вступивший в реакцию, а из остатка в колбе отгоняют в вакууме диметиловый эфир малеиновой кислоты, кипящий при 89 °С (при 12 *мм рт. ст.*). Выход эфира 6,5 *г*.

Диметиловый эфир малеиновой кислоты — бесцветная жидкость, растворим в диэтиловом эфире, нерастворим в воде. Молекулярная масса 144,13; температура плавления —19 °С; температура кипения 205 °С; 102 °С (при 17 *мм рт. ст.*); d_4^{20} 1,160; n_D^{20} 1,4415.

2. Диметиловый эфир фумаровой кислоты

В маленькую круглодонную колбу вносят 5 *г* диметилового эфира малеиновой кислоты и 5 капель 5-процентного раствора брома в четыреххлористом углероде. Колбу соединяют с обратным холодильником и 15 *мин* нагревают в стакане с кипящей водой. Реакционную смесь в это время освещают лампой мощностью 250 *вт*. Затем колбу охлаждают в бане с ледяной водой, отсасывают выпавшие кристаллы диметилового эфира фумаровой кислоты, промывают их водой, тщательно отжимают стеклянной пробкой на фильтре и высушивают на воздухе. Выход эфира около 3,5 *г*.

Диметиловый эфир фумаровой кислоты (диметилфумарат) — бесцветное кристаллическое вещество, растворим в хлороформе, трудно растворим в этаноле и диэтиловом эфире, нерастворим в воде. Молекулярная масса 144,13; температура плавления 102° С; температура кипения 192° С.

32. β-Пентаацетиглюкоза

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 5\,(CH_3CO)_2O \xrightarrow[-5CH_3COOH]{(CH_3COONa)} \text{C}_6\text{H}_7\text{O}(OAc)_5$$

Реактивы. Глюкоза безводная 5 *г*, уксусный ангидрид 23 *мл*, ацетат натрия безводный [1], этиловый спирт.

Тщательно смешивают 5 *г* растертой в порошок глюкозы с 2,5 *г* безводного ацетата натрия. Смесь помещают в круглодонную колбу емкостью 100 *мл* и добавляют при размешивании 23 *мл* уксусного ангидрида. Колбу соединяют с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, и нагрева-

[1] См. стр. 234 (получение безводного ацетата натрия).

ют на кипящей водяной бане в течение 2,5 *ч* при периодическом перемешивании реакционной смеси. По окончании реакции жидкость выливают тонкой струей (при размешивании) в стакан, в который предварительно помещают около 200 *мл* воды со льдом. Выпавшую массу белого цвета тщательно размешивают стеклянной палочкой и оставляют на 1,5 *ч*. В это время происходит гидролиз не вступившего в реакцию уксусного ангидрида. Затем β-пентаацетилглюкозу (белую кристаллическую массу) отсасывают, хорошо отжимают на фильтре стеклянной пробкой и перекристаллизовывают из этилового спирта (рис. 16). Для перекристаллизации требуется примерно 40—50 *мл* этанола. Выход β-пентаацетилглюкозы около 9 *г*.

Определяют ее температуру плавления (131 °С).

Пентаацетат β-*D*-глюкозы (пентаацетил-β-*D*-глюкопираноза) — бесцветное кристаллическое вещество. Растворимость: в 100 *г* воды при 18 °С 0,09 *г*; в 100 *г* этанола 0,82 *г* (при 19 °С); в 100 *г* диэтилового эфира при 15° С 2,1 *г*. Молекулярная масса 390,35; температура плавления 131 °С.

33. Глицеринтрибензоат

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + 3Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-O-COC_6H_5 \\ | \\ CH-O-COC_6H_5 \\ | \\ CH_2-O-COC_6H_5 \end{array} + 3HCl$$

Реактивы. Глицерин 1,8 *г*, хлористый бензоил 7 *мл*, пиридин, серная кислота (*d*—1,84), этиловый спирт.

Работу проводить в вытяжном шкафу! Пиридин ядовит, хлористый бензоил раздражает слизистые оболочки.

В конической колбе емкостью 50 *мл* растворяют 1,8 *г* глицерина в 9 *мл* пиридина. Раствор охлаждают водой со льдом, затем небольшими порциями, при размешивании прибавляют к нему 7 *мл* хлористого бензоила [1]. Раствор приобретает красную окраску, из него выпадает обильный осадок хлористого пиридиния. Смесь оставляют на несколько часов, затем прибавляют к ней охлажденный раствор 10-процентной серной кислоты. При этом солянокислый пиридин растворяется, а глицеринтрибензоат выпадает в осадок. Его отсасывают, промывают на фильтре холодной водой, высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из этилового спирта (рис. 16). Выход глицеринтрибензоата 6 *г*.

Определяют температуру плавления (76,5 °С).

Глицеринтрибензоат (трибензоин) — кристаллическое вещество, из спирта кристаллизуется в виде игл, легкорастворим

---

[1] См. стр. 7, п. 11 (правила работы с хлорангидридами кислот).

в эфире, растворим в горячем этаноле, нерастворим в воде. Молекулярная масса 404,42; температура плавления 76,5 °С; при температуре кипения разлагается; d_4^{12} 1,228.

34. Ацетилсалициловая кислота (аспирин)

$$C_6H_4(COOH)(OH) + (CH_3CO)_2O \xrightleftharpoons{(H_2SO_4)} C_6H_4(COOH)(O{-}CO{-}CH_3) + CH_3COOH$$

Реактивы. Салициловая кислота 6,3 *г*, уксусный ангидрид 9 *мл*, серная кислота (*d*—1,84), толуол.

В круглодонную колбу емкостью 50 *мл* помещают 6,3 *г* салициловой кислоты, 9 *мл* уксусного ангидрида (*осторожно!* Уксусный ангидрид раздражает кожу) и 1—2 капли концентрированной серной кислоты. Смесь тщательно перемешивают. Затем соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают ее на водяной бане при 60 °С в течение 1 *ч*, периодически перемешивая жидкость. После этого повышают температуру бани до 90—95 °С и выдерживают реакционную смесь при этой температуре 20 *мин*. По охлаждении жидкость выливают в стакан, содержащий 20—30 *мл* холодной воды, хорошо перемешивают, отсасывают на воронке Бюхнера выделившуюся ацетилсалициловую кислоту и промывают ее на фильтре небольшим количеством холодного толуола. Препарат высушивают на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход 8 *г*.

Ацетилсалициловую кислоту можно перекристаллизовать из следующих растворителей: разбавленной уксусной кислоты (1 : 1), сухого бензола, бензина (темп. кип. 40—60 °С), хлороформа или этилового спирта. При перекристаллизации не следует долго кипятить раствор ацетилсалициловой кислоты, а также не следует применять для этой цели высококипящие растворители (при нагревании она частично разлагается).

Перекристаллизацию из этилового спирта проводят следующим образом. Продукт растворяют в минимальном количестве кипящего этилового спирта (рис. 16). Полученный раствор выливают в 2,5-кратное (по объему) количество теплой воды. Если при этом выпадает осадок, смесь нагревают до его растворения, а затем образовавшемуся прозрачному раствору дают медленно остыть. Ацетилсалициловая кислота выпадает в виде красивых бесцветных кристаллов игольчатой формы. Их отсасывают и сушат на воздухе.

Ацетилсалициловая кислота (аспирин, *о*-ацетоксибензойная кислота) — бесцветное вещество, кристаллизующееся в виде игл или пластинок, имеет слабокислый вкус. Растворимость: в 100 *г* воды 0,25 *г*; в 100 *г* 90-процентного этанола 20 *г*; в

100 *г* диэтилового эфира 3,57 *г*; труднорастворима в бензоле. Молекулярная масса 180,16; температура плавления 133÷136,5 °С; температура кипения 140 °С (с разложением).

Качественная реакция. *Гидролиз ацетилсалициловой кислоты.* Примерно 0,5 *г* ацетилсалициловой кислоты растворяют в пробирке в 5—6 *мл* воды при небольшом нагревании и делят раствор на две части. К одной части приливают несколько капель 2-процентного раствора хлорида железа (III), окраска не появляется. К другой части добавляют немного раствора едкого натра и кипятят жидкость в течение 1—2 *мин.* По охлаждении ее подкисляют соляной кислотой и делят на две части. К одной части раствора добавляют несколько капель раствора хлорида железа (III), появляется фиолетовая окраска (реакция на фенольный гидроксил в салициловой кислоте). К другой части добавляют по каплям бромную воду. Бромная вода обесцвечивается, выпадает осадок дибромсалициловой кислоты.

35. β-Нафтилацетат

$$C_{10}H_7OH + (CH_3CO)_2O + NaOH \longrightarrow C_{10}H_7-O-CO-CH_3 + CH_3COONa + H_2O$$

Реактивы. β-Нафтол перекристаллизованный (из воды, разбавленного этилового спирта или четыреххлористого углерода) 5 *г*, уксусный ангидрид 5,3 *мл*, гидроксид натрия 2,5 *г*, этиловый спирт.

В круглодонной колбе емкостью 250 *мл* растворяют 5 *г* β-нафтола в 25 *мл* 10-процентного раствора гидроксида натрия. К раствору добавляют 63 *г* измельченного льда и 5,3 *мл* уксусного ангидрида (*осторожно!* Уксусный ангидрид раздражает кожу). Колбу закрывают пробкой с обратным воздушным холодильником и энергично встряхивают смесь в течение 15—20 *мин.* При этом выпадают бесцветные кристаллы β-нафтилацетата. Их отсасывают, промывают на фильтре водой и сушат на воздухе. Продукт очищают перекристаллизацией из разбавленного этилового спирта или из бензина с температурой кипения 60—80 °С. Выход β-нафтилацетата 6,5 *г.*

Определяют температуру плавления (68,5 °С).

β-Нафтилацетат (ацетат 2-нафтола) — бесцветное кристаллическое вещество, кристаллизуется из этанола в виде игл, растворим в этаноле, эфире, хлороформе, нерастворим в воде. Молекулярная масса 186,21; температура плавления 68,5 °С.

Качественная реакция. *Гидролиз β-нафтилацетата.* 0,2—0,3 *г* β-нафтилацетата помещают в пробирку, добавляют 3 *мл* воды, немного раствора щелочи и кипятят жидкость 1—2 *мин.* Затем раствор охлаждают, подкисляют соляной кис-

лотой и добавляют немного хлороформа и несколько капель 2-процентного раствора хлорида железа (III). Появляется зеленое окрашивание (реакция на β-нафтол).

36. Бензонафтол

$$C_{10}H_7OH + C_6H_5-C(=O)Cl + NaOH \longrightarrow C_{10}H_7-O-C(=O)-C_6H_5 + NaCl + H_2O$$

Реактивы. β-Нафтол 0,36 *г*, хлористый бензоил 0,4 *мл*, гидроксид натрия 0,5 *г*, этиловый спирт.

Работу проводить в вытяжном шкафу! Хлористый бензоил раздражает слизистые оболочки.

В пробирке растворяют 0,36 *г* β-нафтола в 5 *мл* 10-процентного раствора гидроксида натрия и затем по каплям, при энергичном встряхивании добавляют 0,4 *мл* хлористого бензоила. После этого реакционную смесь осторожно нагревают на горелке при встряхивании до полного растворения хлористого бензоила (*не до кипения!*). Затем реакционную смесь охлаждают водой. При этом выделяется осадок бензонафтола. Его отсасывают, промывают на фильтре сначала 5-процентным раствором гидроксида натрия, затем водой и высушивают на воздухе или в эксикаторе. Очищают бензонафтол перекристаллизацией из этилового спирта (рис. 16). Выход его около 0,6 *г*.

Определяют температуру плавления (107—108 °C).

Бензонафтол (бензоат 2-нафтола) — кристаллическое вещество, легкорастворим в горячем этаноле, труднорастворим в эфире, нерастворим в воде. Молекулярная масса 248,28; температура плавления 107—108°C.

Качественная реакция (см. стр. 110, «β-Нафтилацетат»).

37. Фениловый эфир салициловой кислоты

$$C_6H_4(COOH)(OH) + HO-C_6H_5 \xrightarrow{(POCl_3)} C_6H_4(CO-O-C_6H_5)(OH) + H_2O$$

Реактивы. Салициловая кислота 5,7 *г*, фенол 4 *г*, хлорокись фосфора, гидроксид натрия, метиловый спирт [1].

Работу выполнять в вытяжном шкафу! С фенолом надо работать в резиновых перчатках и защитных очках!

Двухгорлую круглодонную колбу емкостью 50 *мл* соединя-

---

[1] См. стр. 63 (правила работы с метиловым спиртом).

ют с обратным холодильником и капельной воронкой. Холодильник и воронку закрывают хлоркальциевыми трубками, а колбу помещают в масляную баню. В реакционной колбе сплавляют при 135 °C (термометр в бане) 4 *г* свежеперегнанного фенола с 5,7 *г* салициловой кислоты. После чего к смеси медленно приливают из капельной воронки 1,3 *мл* хлорокиси фосфора. Затем капельную воронку быстро заменяют термометром (он должен быть погружен в реакционную смесь) и нагревают содержимое колбы при 120° C до прекращения выделения хлороводорода (примерно 1,5 *ч*). По окончании реакции баню убирают и дают реакционной массе охладиться до 60 °C. Она состоит из двух слоев: в нижнем слое (красно-фиолетового цвета) находятся фосфорная кислота и смолистые примеси, а в верхнем — прозрачном, желтоватого цвета — продукт реакции. Верхний слой тщательно сливают в фарфоровую чашку, содержащую 35 *мл* воды. При этом он застывает в массу розоватого цвета. Полученный плав для очистки растирают с 5 *мл* 3-процентного раствора гидроксида натрия. Затем добавляют еще 5 *мл* этого раствора, тщательно перемешивают и отсасывают на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают водой, затем переносят его в фарфоровую чашку, размешивают с 30 *мл* воды, вновь отсасывают и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

Очищают фениловый эфир салициловой кислоты (салол) перекристаллизацией из метилового спирта. Для этого тщательно высушенный на воздухе продукт растворяют при нагревании на водяной бане в метиловом спирте (рис. 16). Количество спирта должно быть равно половине массы салола (можно использовать для растворения салола коническую колбу с обратным холодильником). Когда весь салол растворится, колбу охлаждают и сильно встряхивают до полного затвердевания ее содержимого. Выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают на фильтре небольшим количеством метилового спирта и высушивают на воздухе. Выход около 6 *г*.

Определяют температуру плавления (43 °C).

Фениловый эфир салициловой кислоты (салол, фенилсалицилат) — бесцветное кристаллическое вещество со слабым запахом, из спирта кристаллизуется в виде ромбических табличек, хорошо растворим в эфире, бензоле, хлороформе, в 100 *г* этанола при 25 ° C растворяется 21,5 *г*, в 100 *г* воды при 25 °C растворяется 0,015 *г* фенилового эфира салициловой кислоты. Молекулярная масса 214,23; температура плавления 43 °C; температура кипения 173 °C (при 12 *мм рт. ст.*); d_4^{50} 1,1553.

Качественная реакция (на фенольный гидроксил). Несколько крупинок салола растворяют в этиловом спирте и добавляют к полученному раствору несколько капель 2-процентного раствора хлорида железа (III). Появляется фиолетовое окрашивание.

38. Фениловый эфир бензойной кислоты

$$C_6H_5OH + C_6H_5COCl + NaOH \rightarrow C_6H_5COOC_6H_5 + NaCl + H_2O$$

Реактивы. Фенол 4,7 *г*, хлористый бензоил 8,5 *мл*, гидроксид натрия 8 *г*, этиловый спирт.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

Хлористый бензоил раздражает слизистые оболочки. С фенолом надо работать в резиновых перчатках и защитных очках.

В конической колбе емкостью 150 *мл* готовят раствор из 8 *г* гидроксида натрия в 72 *мл* воды и растворяют в нем 4,7 *г* фенола. Затем к реакционной смеси добавляют 8,5 *мл* хлористого бензоила. Колбу соединяют с обратным холодильником и энергично встряхивают до исчезновения запаха хлористого бензоила (примерно 20 *мин*). Выпавший осадок фенилбензоата отсасывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают водой и сушат на воздухе.

Очищают фенилбензоат перекристаллизацией из этилового спирта (рис. 16). Для этого сырой продукт переносят в круглодонную колбу с обратным холодильником и растворяют в 19 *мл* этилового спирта, при нагревании. Горячий раствор фильтруют, используя воронку для горячего фильтрования. После охлаждения раствора выпавшие кристаллы фенилового эфира бензойной кислоты отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Выход его около 8 *г*.

Определяют температуру плавления (70 °C).

Фениловый эфир бензойной кислоты (фенилбензоат) — бесцветное кристаллическое вещество, растворим в этаноле и эфире, труднорастворим в воде. Молекулярная масса 198,22; температура плавления 70 °C; температура кипения 314 °C; d_4^{31} 1,235.

Качественные реакции. 1. *Гидролиз и реакция с хлоридом железа* (III) (см. стр. 110, «β-Нафтилацетат»). Для реакции с хлоридом железа (III) используют половину гидролизата.

2. Во второй половине гидролизата обнаруживают фенол реакцией с азотистой кислотой (см. стр. 91, пункт 2 — «Фенетол»).

39. Ацетанилид

$$C_6H_5-NH_2 + \begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!\!\!\!\!>O \rightarrow C_6H_5-NH-COCH_3 + CH_3COOH$$

Реактивы. Анилин свежеперегнанный 4,5 *мл*, уксусный ангидрид 6,0 *мл*.

В конической колбе емкостью 100 *мл* смешивают 4,5 *мл* анилина и 20 *мл* воды. К полученной эмульсии приливают 6 *мл* уксусного ангидрида. Колбу закрывают пробкой с воз-

душным холодильником и нагревают на водяной бане (температура воды 70—80 °С), время от времени энергично встряхивая реакционную смесь. Как только содержимое колбы перейдет в раствор (примерно через 10 *мин*), колбу охлаждают сначала на воздухе, а затем в бане с ледяной водой. Выделившийся ацетанилид отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре небольшим количеством ледяной воды и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Ацетанилид можно перекристаллизовать из воды. Выход его около 5,5 *г*.

Определяют температуру плавления (114 °С).

Ацетанилид (N-фенилацетамид, антифебрин, N-ацетиланилин, фениламид уксусной кислоты) — бесцветное кристаллическое вещество без запаха. Из воды кристаллизуется в виде ромбических листочков; растворяется в эфире, хлороформе, метаноле. Молекулярная масса 135,17; температура плавления 114 °С; температура кипения 305 °С; d_4^{20} 1,0261.

40. *п*-Ацетаминофенол

$$HO-C_6H_4-NH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow HO-C_6H_4-NHCOCH_3 + CH_3COOH$$

Реактивы. *п*-Аминофенол 7,75 *г*, уксусный ангидрид 9 *мл*.

В конической колбе емкостью 150 *мл* смешивают 7,75 *г* *п*-аминофенола и 23 *мл* воды. К полученной взвеси приливают 9 *мл* уксусного ангидрида. Колбу соединяют с воздушным холодильником и нагревают на водяной бане, периодически энергично встряхивая реакционную смесь. Через 10 *мин* весь *п*-аминофенол переходит в раствор. Колбу охлаждают, отсасывают выделившийся *п*-ацетаминофенол и промывают его на фильтре небольшим количеством холодной воды. *п*-Ацетаминофенол перекристаллизовывают из воды (требуется примерно 58 *мл*) и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход его около 10 *г*.

Определяют температуру плавления (168 °С).

п-Ацетаминофенол (*п*-ацетиламинофенол, *п*-оксиацетанилид) — бесцветное кристаллическое вещество, легко растворяется в этаноле, трудно — в эфире и воде. Молекулярная масса 151,17; температура плавления 168 °С; d_4^{21} 1,293.

41. *п*-Ацетотолуидид

$$p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow p\text{-}CH_3C_6H_4NHCOCH_3 + CH_3COOH$$

Реактивы. *п*-Толуидин 10,7 *г*, уксусный ангидрид 10,2 *мл*, бензол безводный [1].

В круглодонной колбе емкостью 100 *мл*, соединенной при помощи двурогого форштосса с обратным холодильником и капельной воронкой (рис. 16), растворяют 10,7 *г* *п*-толуидина в 20 *мл* безводного бензола. Затем к полученному раствору постепенно, в течение примерно 15 *мин*, приливают 10,2 *мл* уксусного ангидрида. При этом реакционная смесь разогревается до кипения. Во время проведения реакции раствор должен умеренно кипеть. После добавления всего количества уксусного ангидрида смеси дают охладиться. Выпавшие кристаллы игольчатой формы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре бензолом (обычно 2—3 раза) до исчезновения запаха уксусной кислоты и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход *п*-ацетотолуидида 14,7 *г*. Определяют температуру плавления (146—147 °С).

п-Ацетотолуидид (N-ацетил-*п*-толуидин) — твердое вещество, кристаллизуется в виде бесцветных игл, хорошо растворим в горячем этаноле, растворим в эфире, горячей уксусной кислоте, в 100 *г* воды растворяется 0,09 *г*. Молекулярная масса 149,20; температура плавления 146—147 °С; температура кипения 307 °С; d_4^{15} 1,212.

42. Бензанилид

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5COOH \rightarrow C_6H_5-NH-COC_6H_5 + H_2O$$

Реактивы. Бензойная кислота 6,7 *г*, анилин свежеперегнанный 7 *мл*, соляная кислота (*d*—1,18), гидроксид натрия, уголь активированный, этиловый спирт.

В круглодонную колбу емкостью 50 *мл*, соединенную при помощи изогнутой стеклянной трубки с нисходящим водяным холодильником и погруженную в масляную баню (рис. 43), помещают 5 *мл* анилина и 6,7 *г* бензойной кислоты. Смесь нагревают при 180—190 °С (термометр опущен в баню) до тех пор, пока не перестанут отгоняться анилин и вода. Затем температуру поднимают до 225° С и поддерживают ее до прекращения перегонки. После этого масляную баню удаляют, дают

[1] См. стр. 64 (приготовление безводного бензола).

колбе несколько охладиться и добавляют к реакционной смеси еще 2 *мл* анилина. Повторно нагревают смесь, как указано выше (при 185 и 225 °С), а затем горячее содержимое колбы выливают в фарфоровую чашку. После остывания твердый продукт растирают в ступке, переносят в стакан емкостью 100 *мл* и обрабатывают 50 *мл* 1 н. раствора соляной кислоты для удаления не вступившего в реакцию анилина. После декантации эту операцию повторяют. Затем подобным же образом продукт промывают 3—4 раза водой, два раза — 1 н. раствором гидроксида натрия (для удаления остатка бензойной кислоты) и опять несколько раз водой. Промытый бензанилид отсасывают на воронке Бюхнера и сушат сначала на воздухе, а потом в сушильном шкафу при 100°С. Выход 6,5 *г*.

Бензанилид можно очистить перекристаллизацией из этилового спирта с добавлением активированного угля. Выход очищенного бензанилида 5,5 *г*.

Определяют температуру плавления (161—163 °С).

Бензанилид (N-фенилбензамид, N-бензоиланилин) — бесцветное кристаллическое вещество, растворим в эфире и бензоле, в 100 *г* этанола при 30 °С растворяется 3,16 *г*, в воде труднорастворим. Молекулярная масса 197,24; температура плавления 161—163 °С; температура кипения 117—119 °С (при 10 *мм рт. ст.*).

Качественная реакция. Бензанилид образует с раствором *п*-бензохинона красное окрашивание, а с сернокислым раствором хромата калия — фиолетовое.

РЕАКЦИИ АМИНИРОВАНИЯ

Реакции аминирования представлены в табл. 11 на стр. 117.

43. Этилендиамин

$$Br{-}CH_2{-}CH_2{-}Br + 2NH_3 + 2KOH \rightarrow$$
$$\rightarrow H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2 + 2KBr + 2H_2O$$

Реактивы. 1,2-Дибромэтан 12,9 *мл*, аммиак (25-процентный) 230 *мл*, сульфат меди, гидроксид калия, соляная кислота (*d*—1,18), этиловый спирт, гидроксид натрия, натронная известь.

В толстостенную склянку емкостью 500 *мл* помещают 12,9 *мл* дибромэтана, 230 *мл* 25-процентного раствора аммиака и 3 *г* сульфата меди (катализатор). Склянку плотно закрывают резиновой пробкой, причем пробку прикрепляют проволокой. Затем склянку обертывают полотенцем, помещают в водяную баню, нагревают до 75—80 °С и выдерживают при этой температуре до полного растворения дибромэтана. Если смесь энергично перемешивать через каждые 5 *мин*, то реакция закончится примерно через 2 *ч*. При взбалтывании необходимо надевать защитные очки. Развертывать и открывать склянку

Таблица 11.

№ синтеза	Название синтезируемого вещества	Выход продукта (в г)	Продолжительность синтеза (в ч)	Экспериментальные приемы
	Непосредственное введение аминогруппы в органическое соединение			
43	Этилендиамин	5	12—14	Перегонка
44	Диэтиланилин	10	9	Перегонка
45	Аминоуксусная кислота (гликокол):			
	а) с применением карбоната аммония	5,5	11—12	Перегонка
	б) с применением водного раствора аммиака	4,5	11—12	Перегонка, экстракция метиловым спиртом в аппарате Сокслета
46	Бензиламин (из хлористого бензила и фталимида)	8,5	8—10	Перегонка с водяным паром, экстракция диэтиловым эфиром, перегонка
47	Бензамид			
	а) с применением карбоната аммония	0,8	5	Перекристаллизация из воды
	б) с применением водного раствора аммиака	0,8	5	Перекристаллизация из воды
48	Гиппуровая кислота	3	5	Перекристаллизация из воды
49	Ацетамид (из этилацетата и раствора аммиака)	9,5	5—6	Перегонка, насыщение раствора аммиаком
50	Ацетамид (из уксусной кислоты и карбоната аммония)	11	5—6	Перегонка
51	Хлористый триметиламмоний	9,5	12	Перегонка
52	Фурфурилдиэтиламин	10	11—12	Механическая мешалка, перегонка с водяным паром, экстракция диэтиловым эфиром, перегонка
	Преобразование в аминогруппы имеющихся в молекуле азотсодержащих заместителей			
53	Метиламин	9	8—9	Перегонка с водяным паром, экстракция этанолом
54	Бензиламин (из амида фенилуксусной кислоты)	14—15	10—11	Механическая мешалка, экстракция диэтиловым эфиром, перегонка в вакууме
55	Антраниловая кислота	5	10—11	Перекристаллизация из воды
56	ε-Капролактам	3	10	Экстракция четыреххлористым углеродом, перегонка, перекристаллизация из четыреххлористого углерода

можно только после охлаждения реакционной смеси. Охлажденное содержимое склянки переливают в фарфоровую чашку и упаривают на водяной бане почти досуха. Остаток растворяют в 85 *мл* воды, прибавляют раствор 23 *г* гидроксида калия в 85 *мл* воды и вновь нагревают раствор на водяной бане до полного удаления аммиака (по запаху). Упаренный до 60 *мл* раствор переносят в круглодонную колбу емкостью 100 *мл* и, нагревая колбу на асбестовой сетке, отгоняют этилендиамин (почти досуха). После охлаждения колбы в нее добавляют 25 *мл* воды и вновь ведут отгонку почти досуха. Полученный дистиллят подкисляют разбавленной соляной кислотой (1 : 1) до слабокислой реакции по лакмусу (требуется примерно 28 *мл*), фильтруют и упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до начала кристаллизации. Выпавшие при охлаждении игольчатые кристаллы солянокислого этилендиамина отсасывают и промывают небольшим количеством этилового спирта, а фильтрат вновь упаривают до начала кристаллизации. По охлаждении отсасывают выпавшие кристаллы, промывают их на фильтре этиловым спиртом и присоединяют к первой порции. Фильтрат еще раз упаривают до сиропообразного состояния, прибавляют к нему равный объем этилового спирта, охлаждают, отсасывают выпавшие кристаллы, промывают их спиртом и высушивают на воздухе. Выход этилендиамина 10 *г*.

Для выделения свободного этилендиамина 10 *г* его соли смешивают с 10 *г* гидроксида калия. Полученную массу растирают с 10—12 *г* натронной извести и переносят в реторту. Этилендиамин отгоняют при нагревании реторты на огне, высушивают гидроксидом калия и вновь перегоняют из маленькой колбы Вюрца. Выход его 5 *г*. Температура кипения 117°С.

Этилендиамин (1,2-этандиамин) — бесцветная жидкость, растворим в воде и этаноле, в 100 *г* эфира растворяется 0,236 *г*. Молекулярная масса 60,09; температура плавления 8,5 °С; температура кипения 117 °С; d_4^{20} 0,8994.

Качественные реакции. 1. *Получение пикрата этилендиамина.* 0,5 *г* солянокислого этилендиамина растворяют в 2 *мл* воды, прибавляют 10 *мл* насыщенного водного раствора пикриновой кислоты и добавляют несколько кристалликов ацетата натрия. Полученный раствор охлаждают во льду, выпавший труднорастворимый осадок отфильтровывают, хорошо промывают водой и перекристаллизовывают из этилового спирта. Температура плавления пикрата этилендиамина (с разложением) 233—235 °С.

2. *Реакция с хингидроном.* Первичные амины дают с хингидроном пурпурную окраску, вторичные — красную, третичные — оранжево-желтую.

Несколько кристалликов соли этилендиамина растворяют в 0,5 *мл* 50-процентного раствора спирта и добавляют

1 *мл* 2,5-процентного раствора хингидрона в метиловом спирте. Через 1—2 *мин* смесь разбавляют 2 *мл* 50-процентного спирта и подщелачивают раствор 1—2 каплями 0,1 н. раствора щелочи. Появляется пурпурная окраска.

3. *Реакция с азотистой кислотой.* Первичные алифатические амины при действии азотистой кислоты превращаются в соответствующие спирты; при этом выделяется азот.

0,2 *г* солянокислого этилендиамина растворяют в 1 *мл* воды, прибавляют 2 *мл* 10-процентного раствора нитрита натрия и немного концентрированной уксусной кислоты. Выделяются пузырьки азота.

4. *Изонитрильная реакция.* Эта реакция специфична для первичных аминов.

В пробирку помещают 0,5 *г* солянокислого этилендиамина, прибавляют 2—3 капли хлороформа и 1 *мл* 15-процентного спиртового раствора гидроксида калия. При нагревании (*в вытяжном шкафу!*) образуется изонитрил, обнаруживаемый по характерному неприятному запаху (*нюхать осторожно!*). По окончании реакции изонитрил разрушают добавлением к охлажденному раствору 3—4 *мл* концентрированной соляной кислоты или разбавленной серной кислоты.

44. Диэтиланилин

$$C_6H_5NH_2 + 2C_2H_5Br + 2NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5N(C_2H_5)_2 + 2NaBr + 2H_2O$$

Реактивы. Анилин свежеперегнанный 9,8 *мл*, бромистый этил 21 *мл*, гидроксид натрия 13,3 *г*.

В круглодонной колбе емкостью 50—100 *мл*, соединенной с хорошо действующим обратным холодильником, кипятят на асбестовой сетке 9,8 *мл* анилина с 10,5 *мл* бромистого этила до тех пор, пока реакционная масса не затвердеет (примерно 2 *ч*). К охлажденной реакционной массе, содержащей бромистый этилфениламмоний, небольшими порциями при размешивании приливают раствор 6,65 *г* гидроксида натрия в 20 *мл* воды (колбу следует охлаждать во избежание сильного разогревания смеси). Выделившийся этиланилин отделяют с помощью делительной воронки, снова переносят в реакционную колбу, добавляют к нему 10,5 *мл* бромистого этила и кипятят до затвердения реакционной массы. По охлаждении бромистый диэтилфениламмоний растворяют в воде, переливают раствор в стакан и кипятят (*в вытяжном шкафу!*) в течение нескольких минут для удаления не вступившего в реакцию бромистого этила. Затем раствор охлаждают и добавляют к нему небольшими порциями при размешивании раствор 6,65 *г* гидроксида натрия в 20 *мл* воды. Выделившийся диэтиланилин отделяют с помощью делительной воронки, высушивают плавле-

ным гидроксидом калия, фильтруют через маленький фильтр в колбу Вюрца емкостью 25 *мл* и перегоняют. Собирают фракцию в интервале 214—216°С. Выход диэтиланилина 10 *г*.

Диэтиланилин (N-фенилдиэтиламин) — маслянистая жидкость желтоватого цвета, легкорастворим в этаноле и эфире, трудно — в воде. Молекулярная масса 149,24; температура плавления —34,4 и —38,8 °С; температура кипения 215,5 °С; d_4^{20} 0,9351.

Качественные реакции. 1. *Реакция с азотистой кислотой.*

Жирноароматические третичные амины с азотистой кислотой образуют С-нитрозосоединения.

В пробирку с подобранной пробкой помещают 1 каплю диэтиланилина и добавляют 2 капли концентрированной соляной кислоты. Содержимое пробирки охлаждают холодной водой. Затем добавляют 2 капли 30-процентного раствора нитрита натрия. После прибавления каждой капли пробирку закрывают пробкой, сильно встряхивают и охлаждают холодной водой. Смесь окрашивается в желто-бурый цвет (образуется соль *п*-нитрозодиэтиланилина). Для выделения свободного *п*-нитрозодиэтиланилина в пробирку по каплям прибавляют 5-процентный раствор карбоната натрия до образования зеленой окраски, а затем 2 *мл* эфира и смесь встряхивают. Эфирный слой приобретает изумрудно-зеленую окраску *п*-нитрозодиэтиланилина.

2. *Реакция с хингидроном* (см. стр. 118, «Этилендиамин»). Третичные амины с хингидроном дают оранжево-желтую окраску.

3. *Реакция с кислым ферроцианидом калия.* Для третичных аминов характерна реакция с комплексными ионами, в частности с кислым ферроцианидом калия:

$$3R_3N + K_4[Fe(CN)_6] + 4HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow [R_3NH]_2H_2[Fe(CN)_6] + 4KCl$$

К двум каплям диэтиланилина приливают 2 *мл* воды, смесь взбалтывают и добавляют к 1—2 *мл* концентрированного раствора железистосинеродистого калия. При подкислении соляной кислотой выпадает осадок кислого ферроцианида -ариламмония.

45. Аминоуксусная кислота (гликокол)

1. Получение с применением карбоната аммония

$$Cl-CH_2-COOH + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow H_2N-CH_2-COOH + NH_4Cl + CO_2 + H_2O$$

Реактивы. Карбонат аммония 55 *г*, монохлоруксусная кислота 12,5 *г*, аммиак (25-процентный), метиловый спирт, активированный уголь.

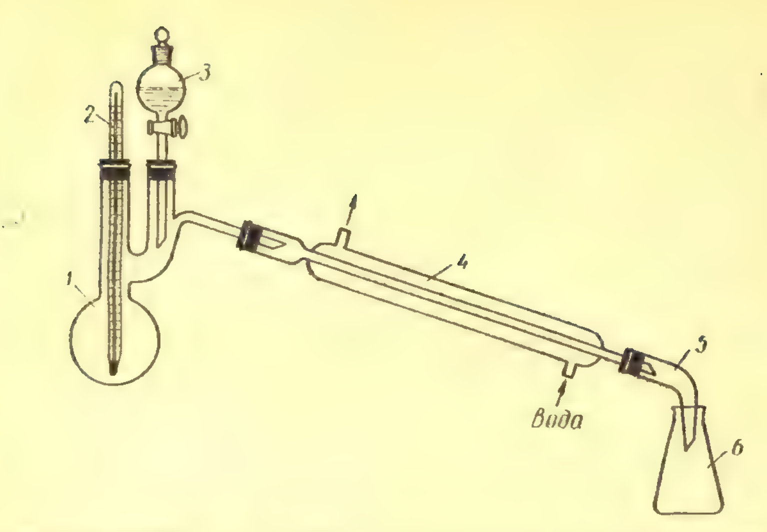


Рис. 51. Прибор для получения аминоуксусной кислоты (гликокола): 1 — колба Кляйзена; 2 — термометр; 3 — капельная воронка; 4 — холодильник; 5 — алонж; 6 — колба-приемник

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В колбу Кляйзена емкостью 250 *мл*, соединенную с нисходящим холодильником, термометром, доходящим почти до дна колбы, и капельной воронкой (рис. 51), помещают 25 *мл* 25-процентного раствора аммиака, 12 *мл* воды и 55 *г* карбоната аммония. Раствор осторожно нагревают на водяной бане до 58 °С. При частом встряхивании приливают из капельной воронки в течение 15 *мин* раствор 12,5 *г* монохлоруксусной кислоты в 10 *мл* воды (температура реакционной смеси не должна превышать 60 °С). Затем смесь нагревают в течение 4 *ч* при 60 °С, после чего постепенно повышают температуру до 80° С и отгоняют аммиак и углекислоту в приемник с водой. Когда исчезнет запах аммиака, колбу насухо вытирают и нагревают на пламени горелки до тех пор, пока температура жидкости не достигнет 112 °С. К полученному концентрированному раствору приливают 10 *мл* воды, имеющей комнатную температуру, и, когда жидкость охладится до 70 °С, добавляют 0,75 *г* активированного угля. Горячий раствор фильтруют в коническую колбу емкостью 150 *мл* и к теплому фильтрату приливают 88 *мл* метилового спирта [1]. Раствор оставляют на 24 *ч* в холодильнике для кристаллизации. Выделившиеся бесцветные иглы аминоуксусной кислоты отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в сушильном шкафу при 50 °С. Выход ее 6 *г*.

---

[1] См. стр. 63 (правила работы с метиловым спиртом).

Для окончательной очистки аминоуксусную кислоту растворяют в 12 *мл* кипящей воды, добавляют 25 *мл* метилового спирта и оставляют кристаллизоваться. По охлаждении отсасывают выпавшие кристаллы. Выход аминоуксусной кислоты около 5,5 *г*.

При добавлении к фильтрату еще 25 *мл* метилового спирта выпадает осадок, содержащий двух- и трехосновные кислоты:

$$NH\begin{cases} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{cases} \quad \text{и} \quad N\begin{cases} CH_2COOH \\ CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{cases}$$

Аминоуксусная кислота (глицин, гликокол) — бесцветное кристаллическое вещество, сладкого вкуса, нерастворимое в эфире, в 100 *г* этанола при 25 °C растворяется 0,043 *г*, в 100 *г* воды при 25 °C растворяется 25,3 *г*, при 75 °C — 57,5 *г*. Молекулярная масса 75,07; температура плавления 232—236°C (с разложением).

Качественные реакции. 1. *Образование хелатных соединений*. К 5-процентному водному раствору гликокола добавляют несколько капель 2-процентного раствора хлорида железа (III), образуется темное кроваво-красное окрашивание. При добавлении к раствору гликокола нескольких капель 2-процентного раствора сульфата меди появляется васильковая окраска.

2. *Реакция с нингидрином*. К 2 *мл* 1-процентного водного раствора гликокола в пробирке прибавляют несколько капель 1-процентного раствора нингидрина (в 95-процентном ацетоне). Постепенно появляется фиолетово-синее окрашивание раствора. Образование окраски ускоряется, если раствор подогреть на водяной бане до 70 °C.

3. *Реакция с азотистой кислотой* (см. стр. 119, «Этилендиамин»). Аминокислоты реагируют с азотистой кислотой подобно первичным аминам с выделением азота, при этом образуются оксикислоты.

2. Получение с применением водного раствора аммиака

$$Cl-CH_2-COOH+2NH_3 \rightarrow H_2N-CH_2-COOH+NH_4Cl$$

Реактивы. Монохлоруксусная кислота 14,3 *г*, аммиак (водный раствор, *d*—0,90) 500 *мл*, метиловый спирт.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

14,3 *г* монохлоруксусной кислоты растворяют в 500 *мл* водного раствора аммиака, помещенного в коническую колбу ем-

костью 750 *мл*, и оставляют стоять на 40 *ч*. Затем раствор переливают в колбу Вюрца и отгоняют основную массу жидкости. Выделяющийся аммиак поглощают небольшим количеством 10—15-процентной соляной кислоты, помещенной в приемник (конец алонжа должен находиться над поверхностью кислоты). Оставшийся в колбе раствор переливают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Сухая масса состоит из смеси аминоуксусной кислоты и хлорида аммония. Гликокол отделяют от хлорида аммония, используя различную растворимость этих веществ в метиловом спирте. Сухую смесь гликокола и хлорида аммония экстрагируют метиловым спиртом[1] в аппарате Сокслета (рис. 15) в течение 6 *ч*. При этом хлорид аммония переходит в раствор, а гликокол остается в гильзе прибора. Его вынимают и высушивают на воздухе. Выход гликокола 4,5 *г*. Температура плавления 232—236 °С (с разложением).

Если препарат дает осадок с раствором нитрата серебра, то его перекристаллизовывают из воды.

Характеристику и качественные реакции см. выше (способ 1).

46. Бензиламин

$$C_6H_4(CO)_2NH \xrightarrow[-KHCO_3]{+K_2CO_3} C_6H_4(CO)_2NK\ (I) \xrightarrow[-KCl]{+C_6H_5CH_2Cl} C_6H_4(CO)_2N{-}CH_2C_6H_5\ (II) \xrightarrow{+2KOH}$$

$$\longrightarrow C_6H_4(COOK)_2 + C_6H_5{-}CH_2{-}NH_2\ (III)$$

Реактивы. Фталимид 20 *г*, карбонат калия безводный 10 *г*, хлористый бензил 18,2 *мл*, гидроксид калия, диэтиловый эфир, хлорид натрия.

Работу выполнять в вытяжном шкафу! Хлористый бензил раздражает слизистые оболочки.

В круглодонную колбу с длинным горлом емкостью 200 *мл* помещают тщательно растертую смесь 20 *г* фталимида и 10 *г* безводного карбоната калия и затем добавляют 18,2 *мл* хлористого бензила. Колбу закрывают обратным холодильником и нагревают 3 *ч* на масляной бане при температуре 180 °С (термометр в бане). После окончания реакции отгоняют с водяным паром избыток хлористого бензила. Колбу охлаждают и осторожно добавляют к ее содержимому 27 *г* гидроксида

---

[1] См. стр. 63 (правила работы с метиловым спиртом).

калия и воду в таком количестве, чтобы было заполнено $^3/_4$ ее объема. Жидкость из колбы отгоняют почти досуха, остаток охлаждают, добавляют к нему еще воды и вновь отгоняют почти досуха. Дистилляты объединяют, насыщают хлоридом натрия и извлекают бензиламин эфиром (четыре раза порциями по 15 *мл*). Эфирные вытяжки объединяют, сушат в течение 12 *ч*, затем фильтруют и отгоняют эфир на водяной бане из колбы Вюрца, снабженной капельной воронкой. Свежий эфирный раствор бензиламина добавляют в колбу Вюрца из капельной воронки по мере отгонки эфира. После удаления эфира капельную воронку заменяют термометром, а водяной холодильник — воздушным и отгоняют из той же колбы бензиламин, собирая фракцию, кипящую при температуре 182—186 °C. Выход бензиламина 8,5 *г*.

Бензиламин (α-аминотолуол) — бесцветная жидкость, смешивается с эфиром и этанолом, растворяется в воде. Молекулярная масса 107,16; температура кипения 185 °C; d_4^{19} 0,9826.

Качественные реакции (см. стр. 118, «Этилендиамин»).

47. Бензамид

1. Способ с применением карбоната аммония

$$2C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix} + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix} + 2HCl + CO_2 + H_2O$$

Реактивы. Хлористый бензоил 1,1 *мл*, карбонат аммония 2,5 *г*.

Работу проводить в вытяжном шкафу! Хлористый бензоил раздражает слизистые оболочки.

В фарфоровую чашку помещают 2,5 *г* тонко измельченного карбоната аммония и постепенно, при тщательном перемешивании стеклянной палочкой добавляют 1,1 *мл* хлористого бензоила. Полученную смесь нагревают на водяной бане при помешивании до тех пор, пока масса не станет сухой (но не менее 30 *мин*). Затем к ней приливают немного воды и нагревают на кипящей водяной бане до полного удаления следов хлористого бензоила, который отгоняется с водяным паром. Выпавшие при охлаждении смеси кристаллы бензамида отсасывают, отжимают на фильтре стеклянной пробкой и перекристаллизовывают из воды. Выход бензамида 0,8 *г*.

Бензамид (бензолкарбонамид) — бесцветное кристаллическое вещество, растворим в диэтиловом эфире и горячем бензоле, ограниченно растворим в этаноле, труднорастворим в воде. Молекулярная масса 121,15; температура плавления 125—126 °C; 130 °C; температура кипения 290 °C; d_4^4 1,341.

2. Способ с применением 25-процентного раствора аммиака

$$C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix} + 2NH_3 \rightarrow C_6H_5-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix} + NH_4Cl$$

Реактивы. Хлористый бензоил 1,2 *мл*, аммиак (25-процентный) 10 *мл*.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В маленькую коническую колбу наливают 10 *мл* 25-процентного раствора аммиака и охлаждают ее в смеси льда и соли. Затем по каплям, при перемешивании прибавляют 1,2 *мл* хлористого бензоила и оставляют смесь на несколько часов. Выпавшие кристаллы бензамида отсасывают, отжимают на фильтре стеклянной пробкой и перекристаллизовывают из воды. Выход около 0,8 *г*.

Характеристику см. выше (способ 1).

48. Гиппуровая кислота

$$C_6H_5-COCl + H_2N-CH_2-COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5-CO-NH-CH_2-COOH + HCl$$

Реактивы. Гликокол 1,87 *г*, хлористый бензоил 3,2 *мл*, гидроксид натрия, соляная кислота (*d*—1,18), диэтиловый эфир.

Работу выполнять в вытяжном шкафу! Хлористый бензоил раздражает слизистые оболочки.

В конической колбе емкостью 50 *мл* готовят насыщенный водный раствор из 1,87 *г* гликокола. Затем прибавляют 2,6 *г* гидроксида натрия, растворенного в минимальном количестве воды. В полученный раствор по каплям при энергичном встряхивании вводят 3,2 *мл* хлористого бензоила. Во время реакции среда должна быть щелочной (по фенолфталеину). Когда исчезнет запах хлористого бензоила, реакционную смесь подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции по конго красному. Через 2 *ч* выпавшие кристаллы гиппуровой кислоты отсасывают на воронке Бюхнера, высушивают их на воздухе и промывают эфиром для удаления примеси бензойной кислоты. При промывании кристаллов эфиром предварительно выключают насос, хорошо перемешивают стеклянной палочкой кристаллы и затем отсасывают. Очищают гиппуровую кислоту перекристаллизацией из воды. Выход гиппуровой кислоты 3 *г*.

Гиппуровая кислота (N-бензоилглицин, бензамидоуксусная кислота) — бесцветное кристаллическое вещество, растворима в этаноле и хлороформе, труднорастворима в эфире, в 100 *г* воды растворяется 0,33 *г*. Молекулярная масса 179,18; температура плавления 187 °С; d_4^{20} 1,371.

49. Ацетамид (получение из уксусноэтилового эфира и водного раствора аммиака)

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix} + NH_4OH \rightarrow CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow NH_2\end{matrix} + C_2H_5OH + H_2O$$

Реактивы. Уксусноэтиловый эфир 19,5 *мл*, аммиак (25-процентный) 200 *мл*.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В толстостенной склянке с притертой пробкой емкостью 150 *мл* смешивают 19,5 *мл* уксусноэтилового эфира и 35 *мл* 25-процентного водного раствора аммиака. Склянку закрывают ватой и помещают в смесь льда и соли. Охлажденную реакционную смесь насыщают газообразным аммиаком, который получают при кипячении 165 *мл* 25-процентного раствора аммиака, помещенного в круглодонную колбу емкостью 300 *мл*, соединенную с обратным холодильником (рис. 52). Когда жидкость станет гомогенной, насыщение прекращают, склянку закрывают пробкой и оставляют на два дня в холодном месте. Затем содержимое склянки переливают в колбу Вюрца емкостью 100 *мл* и ведут перегонку сначала с водяным холодильником (до 130 °С), затем с коротким воздушным холодильником. При достижении температуры паров 190 °С быстро удаляют холодильник, а отводную трубку колбы Вюрца вставляют в коническую колбу, охлаждаемую в чашке с водой. Основная масса ацетамида отгоняется в пределах 210—216 °С. Застывший в приемнике ацетамид нагревают до плавления, переливают в предварительно высушенную в эксикаторе и взвешенную фарфоровую чашку и помещают в эксикатор с серной кислотой для высушивания. Выход ацетамида около 9,5 *г*.

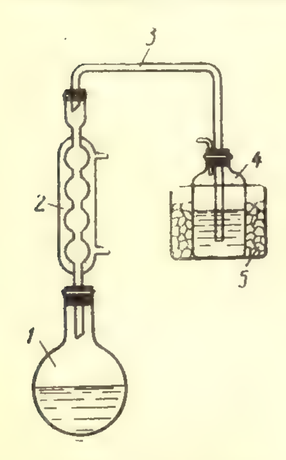


Рис. 52. Прибор для получения концентрированного аммиака:

1 — круглодонная колба; *2* — обратный холодильник; *3* — стеклянная трубка; *4* — склянка с реакционной смесью; *5* — ледяная баня

Для получения еще более чистого ацетамида его еще раз перегоняют (темп. кип. 221—222 °С) или перекристаллизовывают из диэтилового эфира.

Ацетамид (уксусная кислота, амид; этанамид) — бесцветное кристаллическое вещество, из хлороформа кристаллизуется в виде игл, легкорастворим в глицерине, горячем этаноле, труднорастворим в эфире, в 100 *г* воды при 60 °С растворяется 178 *г*. Молекулярная масса 59,07; температура плавления 81—83 °С; температура кипения 222 °С.

Качественные реакции. 1. Растворяют 0,5 *г* ацетамида в воде, прибавляют немного оксида ртути (II) и смесь нагревают. Происходит растворение оксида ртути (II):

$$2CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix} + HgO \rightarrow \begin{matrix}CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH\\ CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH\end{matrix}\Big\rangle Hg + H_2O$$

2. *Гидролиз ацетамида.* В пробирке нагревают примерно 0,5 *г* ацетамида с 3—4 *мл* 2 н. раствора гидроксида натрия. Наблюдается выделение аммиака, который можно обнаружить по запаху, а также по посинению влажной красной лакмусовой бумажки, поднесенной к отверстию пробирки.

Для обнаружения уксусной кислоты гидролизат, в котором содержится ацетат натрия, подкисляют серной кислотой до кислой реакции по конго красному. Жидкость встряхивают и нагревают до кипения. К отверстию пробирки подносят влажную синюю лакмусовую бумажку, которая при этом краснеет.

3. *Гидроксамовая проба* (см. стр. 97, «Уксусноэтиловый эфир»).

Для амидов кислот алифатического ряда характерна реакция замещения группы NH_2 на группу NH—OH при кипячении с растворами солей гидроксиламина (образование гидроксамовых кислот):

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix} + H_2N-OH \rightarrow NH_3 + R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH-OH\end{matrix}$$

Гидроксамовые кислоты с ионами трехвалентного железа дают интенсивно окрашенные соли.

Растворяют немного ацетамида в воде, добавляют 1 *мл* насыщенного раствора солянокислого гидроксиламина, осторожно кипятят 2—3 *мин.* К охлажденному раствору добавляют несколько капель 3-процентного раствора хлорида железа (III). Смесь окрашивается в интенсивный красный цвет.

50. Ацетамид (получение с использованием уксусной кислоты и карбоната аммония)

$$2CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix} + CO_2 + 3H_2O$$

Реактивы. Уксусная кислота ледяная 28,5 *мл*, карбонат аммония 15 *г*.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл* наливают 28,5 *мл* ледяной уксусной кислоты и постепенно, при перемешивании

добавляют 15 *г* растертого в порошок карбоната аммония (*осторожно!* Происходит вспенивание вследствие выделения углекислого газа). Затем в колбу бросают несколько кипятильников, закрывают ее пробкой с небольшим дефлегматором, соединенным с термометром и коротким воздушным холодильником. Смесь нагревают на асбестовой сетке в течение 30—40 *мин* до слабого кипения (*жидкость не должна перегоняться!*). Затем нагревание усиливают и ведут отгонку воды и уксусной кислоты с такой скоростью, чтобы за 10 *мин* отгонялось около 5 *мл* жидкости (в качестве приемника используют мерный цилиндр). Когда температура паров поднимется до 160 °С, воздушный холодильник удаляют, а отводную трубку дефлегматора быстро вставляют непосредственно в сухой приемник, который охлаждают холодной водой, налитой в чашку. Когда температура паров повысится до 210 °С, приемник меняют (отводную трубку дефлегматора вставляют в предварительно взвешенную сухую коническую колбу емкостью 25—50 *мл*) и отгоняют почти чистый ацетамид. Собирают фракцию, кипящую в интервале 210—220 °С. В приемнике ацетамид затвердевает. Выход его 11 *г*.

Для получения чистого препарата ацетамид перекристаллизовывают из диэтилового эфира или из смеси 10 *мл* бензола и 3 *мл* уксусноэтилового эфира.

Характеристику и качественные реакции см. выше (синтез 49).

51. Хлористый триметиламмоний

$$NH_4Cl + 3H-\overset{\overset{\displaystyle O}{/\!/}}{C}-H + 3H-\overset{\overset{\displaystyle O}{/\!/}}{C}-OH \rightarrow$$

$$\rightarrow [(CH_3)_3NH]Cl + 3CO_2 + 3H_2O$$

Реактивы. Формалин (40-процентный) 27 *мл*, муравьиная кислота (80-процентная) 29,5 *мл*, хлорид аммония 5,35 *г*, гидроксид натрия, соляная кислота (*d*—1,18).

В круглодонную колбу емкостью 200 *мл* наливают 27 *мл* 40-процентного формалина и 29,5 *мл* 80-процентного раствора муравьиной кислоты, а затем всыпают 5,35 *г* сухого хлорида аммония. При растворении хлорида аммония происходит охлаждение раствора. Колбу соединяют с обратным холодильником (лучше шариковым) и осторожно нагревают на асбестовой сетке до начала реакции. Как только появляются пузырьки углекислого газа — нагревают слабее. При сильном нагревании реакция идет настолько бурно, что реакционную смесь может выбросить из колбы. В случае необходимости скорость реакции уменьшают, охлаждая колбу. При правильном регулировании скорости (по интенсивности выделения пузырь-

ков углекислого газа) реакция протекает спокойно. Когда реакция почти закончится, смесь нагревают 4,5 *ч* при слабом кипении. Затем жидкость охлаждают. Обратный холодильник заменяют нисходящим и отгоняют бо́льшую часть не вступившей в реакцию муравьиной кислоты (собирают 20—30 *мл* дистиллята). В случае необходимости в колбу добавляют воду (общий объем жидкости не должен быть меньше 25—30 *мл*).

Оставшийся после отгонки муравьиной кислоты раствор переливают в круглодонную колбу емкостью 200 *мл* с широким горлом. Колбу соединяют с капельной воронкой, трубка которой доходит почти до дна колбы, и обратным холодильником, соединенным с пипеткой (рис. 53). В колбу-приемник наливают 38 *мл* 10-процентного раствора соляной кислоты, а в капельную воронку — 6 *мл* 15-процентного раствора гидроксида натрия. Жидкость в колбе нагревают до кипения, затем медленно по каплям приливают из капельной воронки раствор гидроксида натрия. Водяной пар почти полностью конденсируется в обратном холодильнике, а газообразный триметиламин поглощается в приемнике раствором соляной кислоты. Перегонку амина проводят до тех пор, пока влажная красная лакмусовая бумажка, поднесенная к концу пипетки, перестанет синеть. Полученный раствор солянокислого триметиламина в избытке соляной кислоты упаривают на водяной бане почти досуха. Продукт сушат затем в сушильном шкафу при 115 °С в течение 10—15 *мин*. При более длительном нагревании в сушильном шкафу часть солянокислого триметиламина улетучивается. Полностью высушить продукт трудно, так как он очень гигроскопичен. Поэтому солянокислый триметиламин хранят в герметически закупоренной склянке. Полученный этим способом хлористый триметиламмоний имеет чистоту свыше 99%. Выход его 9,5 *г* (теоретический).

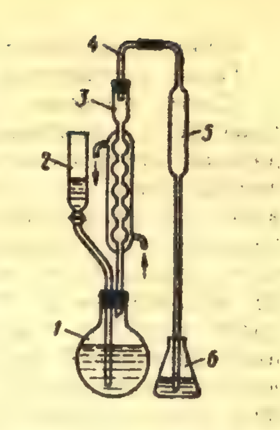


Рис. 53. Прибор для поглощения триметиламина соляной кислотой:
1 — круглодонная колба; 2 — капельная воронка; 3 — обратный холодильник; 4 — стеклянная трубка; 5 — пипетка; 6 — колба с раствором соляной кислоты

Хлористый триметиламмоний (солянокислый триметиламин, триметиламин хлоргидрат) — бесцветное кристаллическое, расплывающееся на воздухе вещество, легкорастворим в воде, растворим в этаноле, труднорастворим в хлороформе, нерастворим в эфире. Молекулярная масса 95,57; температура плавления 275—278 °С (с разложением); при 200 °С возгоняется.

Качественные реакции (см. стр. 120, пункты 2 и 3, «Диэтиланилин»).

52. Фурфурилдиэтиламин

$$\text{(фурфурол)}\ C_4H_3O{-}CHO + NH(C_2H_5)_2 + HCOOH \longrightarrow C_4H_3O{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2 + CO_2 + H_2O$$

Реактивы. Диэтиламин 52 *мл*, фурфурол свежеперегнанный 8,3 *мл*, муравьиная кислота (85-процентная) 22 *мл*, гидроксид натрия, диэтиловый эфир.

В трехгорлую колбу емкостью 200 *мл*, соединенную с механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником (рис. 48), помещают 22 *мл* 85-процентной муравьиной кислоты. Из капельной воронки постепенно, в течение 2,5—3 *ч* прибавляют 52 *мл* диэтиламина. Прибавление диэтиламина вызывает бурную реакцию, поэтому колбу с реакционной смесью охлаждают. Затем заменяют обратный холодильник нисходящим, а делительную воронку — термометром и отгоняют жидкость, перегоняющуюся до 135 °С. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры к ней приливают 8,3 *мл* фурфурола. Колбу вновь соединяют с обратным холодильником и нагревают на масляной бане в течение 5 *ч* при температуре реакционной смеси 150 °С. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют к ней 100 *мл* воды и переливают в круглодонную колбу емкостью 1 *л*. При охлаждении водой к реакционной смеси добавляют небольшими порциями 25 *г* твердого гидроксида натрия и перегоняют смесь с водяным паром (рис. 33). После отгонки не менее 250 *мл* жидкости перегонку прекращают и в дистилляте растворяют 25—30 *г* гидроксида натрия до полного расслоения. Верхний слой отделяют с помощью делительной воронки, а нижний (водный) три раза экстрагируют эфиром (порциями по 15 *мл*). Основной продукт реакции объединяют с эфирными вытяжками, высушивают гидроксидом натрия, отгоняют эфир и затем основной продукт, собирая фракцию, кипящую при 165—173 °С. При повторной разгонке получают достаточно чистый фурфурилдиэтиламин, перегоняющийся при 169—172 °С. Выход его 10 *г*.

Качественные реакции (см. стр. 120, пункты 2 и 3, «Диэтиланилин»).

53. Метиламин

$$CH_3{-}\overset{O}{\overset{/\!/}{C}}{-}NH_2 + Br_2 + 4KOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3{-}NH_2 + 2KBr + 2H_2O + K_2CO_3$$

$$CH_3{-}NH_2 + HCl \rightarrow CH_3{-}\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl}$$

Реактивы. Ацетамид 15 *г*, бром 15 *мл*, гидроксид калия 65 *г*, соляная кислота (d—1,18), этиловый спирт абсолютный[1].

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В конической колбе емкостью 250 *мл* смешивают 15 *г* ацетамида и 13 *мл* брома[2]. Смесь охлаждают водой и постепенно, при встряхивании приливают к ней раствор 25 *г* гидроксида калия в 175 *мл* воды до тех пор, пока первоначальная буро-красная окраска не перейдет в светло-желтую, т. е. до исчезновения окраски брома. Полученный раствор бромацетамида в течение нескольких минут приливают из капельной воронки к раствору 40 *г* гидроксида калия в 75 *мл* воды, помещенному в круглодонную колбу емкостью 500 *мл* и нагретому до 70—75 °С. Затем раствор нагревают на водяной бане при 70—75 °С (термометр опущен в реакционную смесь) до полного обесцвечивания (примерно в течение 15—30 *мин*). Необходимо следить за температурой: если она поднимается выше 75 °С, колбу охлаждают водой.

Полученный метиламин отгоняют с водяным паром (рис. 33) и поглощают его 50 *мл* раствора соляной кислоты, помещенной в охлаждаемый льдом приемник. Для обеспечения полного поглощения метиламина конец алонжа погружают примерно на 1 *см* в раствор соляной кислоты, которую готовят смешиванием 25 *мл* концентрированной соляной кислоты и 25 *мл* воды. Перегонку прекращают, как только конденсат в холодильнике перестанет давать щелочную реакцию на лакмусовую бумажку. Содержимое приемника переливают в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Солянокислый метиламин очень гигроскопичен и расплывается на воздухе, поэтому его досушивают в вакуум-эксикаторе или непродолжительное время сушат в сушильном шкафу при 100 °С.

Для отделения примеси хлорида аммония от хлористого метиламмония совершенно сухой остаток растирают в порошок и кипятят с абсолютным этиловым спиртом на водяной бане в круглодонной колбе с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой. Горячий раствор фильтруют, и фильтрат, содержащий хлористый метиламмоний, упаривают на водяной бане до небольшого объема. Выпавшие при охлаждении кристаллы хлористого метиламмония отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством абсолютного спирта и сушат в вакуум-эксикаторе. Выход хлористого метиламмония 8—9 *г*.

Солянокислый метиламин (хлоргидрат метиламина) — кристаллическое вещество, имеющее вид бесцветных листочков, легкорастворим в воде, в 100 *мл* этанола при 78 °С растворя-

---

[1] См. стр. 62 (приготовление абсолютного этилового спирта).

[2] См. стр. 6 (правила работы с бромом).

ется 23 *г*, нерастворим в эфире. Молекулярная масса 67,52; температура плавления 226 °С; температура кипения 230 °С при 15 *мм рт. ст.*

Метиламин (аминометан) — бесцветное газообразное вещество с резким запахом, горит, легко растворяется в воде, спирте, бензоле, смешивается с эфиром. Молекулярная масса 31,06; температура плавления —92,5 °С; температура кипения от —6,5 до —7,5°С; d_4^{-11} 0,699.

Качественные реакции. 1. *Выделение свободного метиламина.* В пробирку помещают примерно 0,5 *г* солянокислого метиламина, приливают 5—6 *мл* 50-процентного раствора гидроксида калия и смесь нагревают (*осторожно!*). Выделяющийся метиламин обнаруживают по запаху и по посинению влажной красной лакмусовой бумажки, поднесенной к отверстию пробирки.

2. *Получение пикрата метиламмония* (см. стр. 118, пункт 1, «Этилендиамин»). Осадок пикрата метиламмония отсасывают, промывают 2 *мл* ледяной воды, перекристаллизовывают из небольшого количества воды, отфильтровывают и высушивают. Определяют температуру плавления пикрата метиламмония (207 °С). Эту реакцию используют для идентификации аминов.

3. См. стр. 118 и 119, пункты 2—4, «Этилендиамин».

54. Бензиламин (из амида фенилуксусной кислоты)

$$C_6H_5-CH_2-C(=O)NH_2 + Br_2 + 4KOH \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5-CH_2-NH_2 + 2KBr + 2H_2O + K_2CO_3$$

Реактивы. Амид фенилуксусной кислоты 27 *г*, бром 12,5 *мл*, гидроксид калия 78 *г*, гидроксид натрия, хлорид натрия диэтиловый эфир.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 600 *мл*, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, наливают раствор 78 *г* гидроксида калия в 360 *мл* воды. Колбу охлаждают до 0 °С смесью льда с солью и при перемешивании приливают по каплям 12,5 *мл* брома [1] с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 0 °С. Затем к раствору добавляют порциями в течение 15 *мин* 27 *г* тщательно измельченного амида фенилуксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивают до полного растворения амида (примерно 1 *ч*), после чего удаляют баню с охлаж-

[1] См. стр. 6 (правила работы с бромом).

дающей смесью и нагревают колбу на водяной бане до 60—75 °С. Цвет смеси при этом меняется от светло-зеленого до темно-коричневого и на поверхности жидкости появляются капли бензиламина. Смесь охлаждают до 15 °С и отделяют с помощью делительной воронки слой бензиламина. Водный слой насыщают хлоридом натрия (требуется примерно 50 *г* соли) и 3 раза экстрагируют диэтиловым эфиром (порциями по 20 *мл*). Объединенные эфирные вытяжки соединяют с ранее полученным бензиламином, сушат, встряхивая с 4 *г* гидроксида калия, и оставляют на ночь над гидроксидом калия. Отгоняют на водяной бане эфир, а бензиламин перегоняют в вакууме. Собирают фракцию с температурой кипения 72—78 °С (при 10 *мм рт. ст.*), 86—90 °С (при 25 *мм рт. ст.*) или 93—98 °С (при 40 *мм рт. ст.*). Выход бензиламина 14—15 *г*.

Бензиламин следует хранить в тщательно закрытых склянках, так как он очень легко поглощает из воздуха оксид углерода (IV). Образующийся кристаллический карбонат бензиламмония прекрасно растворяется в воде.

Характеристику бензиламина (см. на стр. 124, синтез 46). Качественные реакции (см. на стр. 118, «Этилендиамин»).

55. Антраниловая кислота

1. Получение фталаминовой кислоты

$$C_6H_4(CO)_2O \xrightarrow{+2NH_3} C_6H_4(CONH_2)(\overset{-}{COO}\overset{+}{N}H_4) \xrightarrow[-NH_4Cl]{+HCl} C_6H_4(CONH_2)(COOH)$$

2. Получение антраниловой кислоты

$$C_6H_4(CONH_2)(COONa) + 4NaOH + Br_2 \longrightarrow C_6H_4(NH_2)(COONa) + 2NaBr + 2H_2O + Na_2CO_3$$

Реактивы. Фталевый ангидрид 10 *г*, аммиак (10-процентный водный раствор, *d*—0,96) 40 *мл*, соляная кислота (*d*—1,18), гидроксид натрия, бром 2,6 *мл*, сульфит натрия, уксусная кислота.

1. Получение фталаминовой кислоты

В коническую колбу емкостью 100 *мл* вносят 10 *г* тщательно растертого фталевого ангидрида и приливают 40 *мл* 10-процентного раствора аммиака (*d*—0,96). Смесь энергично взбалтывают, через 2—3 *мин* почти весь фталевый ангидрид растворяется и образуется аммонийная соль фталаминовой кислоты (при использовании более концентрированного раство-

ра аммиака может образоваться фталамид). Разогревшуюся смесь быстро охлаждают, отфильтровывают и выделяют свободную фталаминовую кислоту добавлением 32 *мл* разбавленной (1 : 1) соляной кислоты (смешивают 16 *мл* концентрированной соляной кислоты и 16 *мл* воды; плотность раствора 1,112). Колбу охлаждают водой под краном при энергичном взбалтывании, отсасывают выпавшие кристаллы фталаминовой кислоты на воронке Бюхнера и промывают их на фильтре очень небольшим количеством холодной воды. Фталаминовую кислоту высушивают на воздухе между листами фильтровальной бумаги или в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Выход фталаминовой кислоты 10 *г*. Определяют температуру плавления фталаминовой кислоты (148—149 °C).

Точку плавления фталаминовой кислоты нужно определять быстро, так как иначе могут образоваться продукты внутримолекулярной конденсации между амино- и карбоксильной группами. К такой конденсации склонны *орто*-аминокислоты.

2. Получение антраниловой кислоты

В коническую колбу емкостью 150—200 *мл* наливают 70 *мл* 10-процентного раствора гидроксида натрия и по каплям, при энергичном взбалтывании и охлаждении добавляют 2,6 *мл* брома[1] (*под тягой!*). Для завершения реакции образования гипобромита натрия раствор выдерживают 15—20 *мин*.

В конической колбе емкостью 250 *мл* растворяют 8,3 *г* фталаминовой кислоты в 50 *мл* 10-процентного раствора гидроксида натрия и при охлаждении холодной водой и энергичном перемешивании прибавляют порциями по 10 *мл* раствор гипобромита натрия. Полученный раствор оставляют стоять 30 *мин*. Затем приливают немного концентрированного раствора сульфита натрия для связывания избытка гипобромита натрия. Если не связать гипобромит натрия, то при последующем подкислении реакционной смеси соляной кислотой будет выделяться свободная бромноватистая кислота, которая при окислении бромида калия в кислой среде выделит свободный бром. Аминопроизводное в этих условиях может подвергаться одновременно окислению и бромированию. Чтобы избежать этого, перед прибавлением к реакционной смеси минеральной кислоты в нее вводят легко окисляющееся вещество, например сульфит натрия.

К реакционной смеси осторожно, небольшими порциями прибавляют 18 *мл* разбавленной (1 : 1, *d* — 1,112) соляной кислоты (*под тягой!*). Жидкость при этом сильно вспенивается вследствие выделения оксида углерода (IV) и оксида се-

---

[1] См. стр. 6 (правила работы с бромом).

ры (IV). Раствор переливают в фарфоровую чашку и упаривают на водяной бане до объема 50 *мл*. Затем фильтруют и осаждают антраниловую кислоту 20 *мл* 30-процентного раствора уксусной кислоты. (С соляной кислотой антраниловая кислота образует соль.) Раствор охлаждают в ледяной бане, отсасывают выделившуюся антраниловую кислоту и очищают ее перекристаллизацией из воды. Выход антраниловой кислоты 5 *г*.

Определяют температуру плавления (145 °С).

Антраниловая кислота (*орто*-аминобензойная) — бесцветное кристаллическое вещество, малорастворима в холодной воде (в 100 *мл* при 14 °С растворяется 0,35 *г*), растворима в горячей воде, этаноле, эфире, уксусной кислоте, бензоле, сероуглероде. Растворы антраниловой кислоты обладают голубой флуоресценцией и сладким вкусом. Молекулярная масса 137,15; температура плавления 145 °С; при температуре кипения возгоняется.

56. ε-Капролактам

$$C_6H_{10}{=}O \xrightarrow[-H_2O]{+NH_2OH} C_6H_{10}{=}N{-}OH \xrightarrow{(H_2SO_4)} CH_2\begin{matrix} \diagup CH_2{-}CH_2{-}C{=}O \\ \qquad\qquad\quad | \\ \diagdown CH_2{-}CH_2{-}NH \end{matrix}$$

Реактивы. Гидроксиламин солянокислый 7 *г*, циклогексанон 7,5 *мл*, ацетат натрия кристаллический, серная кислота (*d*—1,84), гидроксид натрия, четыреххлористый углерод, петролейный эфир (темп. кип. 50—75 °С).

1. Получение оксима циклогексанона

В конической колбе емкостью 100 *мл* растворяют 7 *г* солянокислого гидроксиламина и 10 *г* кристаллического ацетата натрия в 30 *мл* воды. К полученному раствору прибавляют в течение 5 *мин* 7,5 *мл* циклогексанона (порциями по 1,5 *мл*) при перемешивании. Содержимое колбы встряхивают, при этом происходит выделение тепла. Если колба становится очень горячей, ее слегка охлаждают в бане с холодной водой. Когда саморазогревание прекратится, колбу плотно закрывают корковой пробкой и энергично встряхивают в течение 3 *мин*. При последующем охлаждении реакционной смеси холодной водой выпадает осадок оксима циклогексанона, который отсасывают на воронке Бюхнера. Затем его промывают на фильтре небольшим количеством холодной воды, тщательно отжимают стеклянной пробкой и высушивают на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход оксима циклогексанона 5 *г*. Температура плавления 87—89 °С.

2. Получение ε-капролактама из оксима циклогексанона

5 *г* оксима циклогексанона помещают в коническую колбу емкостью 250 *мл* и добавляют охлажденный в ледяной воде раствор 8 *мл* концентрированной серной кислоты в 2,5 *мл* воды (кислоту добавляют в воду). Реакционную смесь хорошо перемешивают встряхиванием колбы, затем колбу осторожно нагревают на асбестовой сетке маленьким пламенем горелки до начала выделения пузырьков (примерно до 120 °C), затем горелку отставляют. Реакция идет без дальнейшего нагревания, температура смеси повышается до 140—150 °C. Когда содержимое колбы несколько остынет, добавляют 40 *мл* воды и охлаждают реакционную смесь в ледяной бане до 0 °C, после чего приливают к ней по каплям холодный раствор 16 *г* гидроксида натрия в 35 *мл* воды до щелочной реакции по лакмусу. Во время приливания раствора щелочи температура реакционной смеси должна быть около 0 °C. В щелочной среде происходит выделение некоторого количества ε-капролактама в виде маслообразной жидкости. Если выпадают кристаллы сульфата натрия ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), то их растворяют, добавляя небольшое количество воды. ε-Капролактам извлекают четыреххлористым углеродом. Для этого реакционную смесь переносят в делительную воронку и пять раз экстрагируют четыреххлористым углеродом, порциями по 15 *мл*. Из объединенных вытяжек отгоняют на водяной бане четыреххлористый углерод (рис. 43). Остаток в перегонной колбе, представляющий собой загрязненный ε-капролактам, при охлаждении закристаллизовывается. Для очистки его растворяют в 5—7 *мл* четыреххлористого углерода в колбе с обратным холодильником при нагревании на водяной бане. Горячий раствор фильтруют через бумажный фильтр. Колбу споласкивают 3 *мл* горячего растворителя, который фильтруют через тот же фильтр. Затем полученный раствор нагревают до кипения на водяной бане и осторожно добавляют петролейный эфир до начала помутнения (*горелки при работе с петролейным эфиром должны быть погашены!*). Если при добавлении к раствору четырехкратного (от первоначального объема) количества петролейного эфира помутнения не происходит, то раствор упаривают на водяной бане до небольшого объема и снова при перемешивании добавляют петролейный эфир до появления слабой, не исчезающей мути. Раствор охлаждают на воздухе до комнатной температуры, а затем помещают в баню со льдом. Выпавшие кристаллы ε-капролактама отсасывают, промывают на фильтре небольшим количеством петролейного эфира и высушивают на воздухе. Выход ε-капролактама 3 *г*.

Определяют температуру плавления (66—68 °C).

ε-Капролактам — бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 66—68 °C.

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Таблица 12

№ синтеза	Название вещества	Выход продукта (в г)	Продолжительность синтеза (в ч)	Экспериментальные приемы
	Нитрование			
57	Нитробензол	11	6	Перегонка, работа с концентрированными кислотами
58	*м*-Динитробензол	12,5	8	Работа с концентрированными кислотами, перекристаллизация из спирта
59	*о*- и *п*-Нитрофенол	9,4	12	Перегонка с паром, перекристаллизация из спирта и из разбавленной соляной кислоты
60	*п*-Нитроацетанилид и *п*-нитроанилин	16 10—12,5	7	Работа с концентрированными кислотами, перекристаллизация из спирта
61	Пикриновая кислота	13	8	
62	*м*-Нитробензойная кислота	4,5	8	Перегонка с паром, перекристаллизация из воды
	Сульфирование			
63	*п*-Толуолсульфокислота	8	10	Масляная баня, перекристаллизация из воды
64	Сульфаниловая кислота	10	6	
65	Нафтионовая кислота	10	6	Масляная баня
66	Бензолсульфохлорид	16	8	Мешалка, экстракция четыреххлористым углеродом, вакуум-перегонка
67	*о*- и *п*-Толуолсульфохлорид	8 9	12	Мешалка, вакуум-перегонка, перекристаллизация из эфира
	Галогенирование (в ядро)			
68	Бромбензол	14	6	Работа с бромом, перегонка с паром, перегонка
69	*п*-Бромтолуол	13	6	Бромирование с применением диоксандибромида, экстракция эфиром, перегонка
70	*п*-Броманизол	10,5	8	Бромирование с применением диоксандибромида, экстракция эфиром, вакуум-перегонка

№ синтеза	Название вещества	Выход продукта (в г)	Продолжительность синтеза (в ч)	Экспериментальные приемы
71	*n*-Бромацетанилид	3,2	6	Работа с бромом, перекристаллизация из спирта
72	*n*-Броманилин	10	6	Бромирование в ледяной уксусной кислоте, перегонка с паром
73	*n*-Бром-N-N-диметиланилин	15	6	Бромирование в диоксане, мешалка, вакуум-перегонка, перекристаллизация из спирта
	Алкилирование по Фриделю—Крафтсу			
74	Изопропилбензол	8	8	Перегонка
75	Дифенилметан	5	8	Мешалка, вакуум-перегонка
76	Трифенилхлорметан	8	12	Мешалка, экстракция бензолом, перекристаллизация из бензола с бензином
	Ацилирование по Фриделю—Крафтсу			
77	Ацетофенон	8	8	Мешалка, экстракция эфиром, перегонка
78	Бензофенон	6,5	8	Перегонка с паром, экстракция эфиром, перегонка
79	*n*-Ацетиланизол	12	6	Мешалка, вакуум-перегонка

НИТРОВАНИЕ

57. Нитробензол

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{(H_2SO_4)} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Реактивы. Бензол 9 *мл*, азотная кислота (d — 1,41) 10 *мл*, серная кислота (d — 1,84) 12,5 *мл*, гидроксид натрия, хлорид кальция.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Правила работы с концентрированными кислотами см. стр. 5.

В колбу емкостью 100 *мл*, снабженную воздушным холодильником (40—50 *см* длины), вносят 12,5 *мл* концентрированной серной кислоты и постепенно при взбалтывании добавля-

ют 10 *мл* концентрированной азотной кислоты. К охлажденной до комнатной температуры смеси постепенно, при энергичном встряхивании (превращая содержимое колбы в эмульсию) прибавляют небольшими порциями 9 *мл* бензола. В процессе нитрования температура реакционной смеси не должна превышать 50 °С и не должна опускаться ниже 25 °С. Это достигается регулированием скорости добавления бензола и охлаждением колбы в бане с холодной водой. После введения всего количества бензола колбу с реакционной смесью нагревают 45 *мин* на водяной бане при 60 °С (термометр в бане). Затем реакционную смесь охлаждают холодной водой, переливают в делительную воронку и сливают нижний кислотный слой. Нитробензол промывают водой, разбавленным раствором гидроксида натрия и снова водой. Промытый нитробензол сливают в сухую коническую колбочку емкостью 50 *мл*, прибавляют прокаленный хлорид кальция, закрывают пробкой с небольшим воздушным холодильником и нагревают на водяной бане до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной. Если на дне колбы образуется слой водного раствора хлорида кальция, то нитробензол осторожно сливают в сухую колбу, снова прибавляют к нему прокаленный хлорид кальция и высушивают по описанному выше способу. Высушенный нитробензол перегоняют в приборе с воздушным холодильником, собирая фракцию при 207—211 °С. Выход нитробензола 11 *г*. Отгонять нитробензол досуха опасно, потому что он может быть загрязнен динитробензолом, разложение которого может привести к сильному взрыву.

Нитробензол — слегка желтоватая маслянистая жидкость с запахом горького миндаля, растворим в спирте, бензоле, эфире, в воде почти нерастворим. Молекулярная масса 123,11; температура кипения 210,9 °С; d_4^{18} 1,205; n_D^{20} 1,5525.

Нитробензол является ядом для центральной нервной системы, нарушает обмен веществ, что приводит к заболеванию печени. Длительное вдыхание паров нитробензола вызывает головную боль, а попадание его на кожу — ожоги. Пораженное нитробензолом место кожи нужно вытереть спиртом и обмыть водой с мылом.

58. *м*-Динитробензол

$$C_6H_5NO_2 + NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_4(NO_2)_2 + NaHSO_4 + H_2O$$

Реактивы. Нитробензол 8,3 *мл*, серная кислота (*d*—1,84) 25 *мл*, нитрат натрия 12,5 *г*, карбонат натрия, этиловый спирт.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

м-Динитробензол очень ядовит. Надо остерегаться вдыхания выделяющихся паров. При попадании вещества на руки немедленно удалить его и обмыть кожу спиртом.

В круглодонной колбе емкостью 100 *мл* смешивают 83 *мл* нитробензола с 25 *мл* концентрированной серной кислоты, погружают термометр в жидкость и нагревают до 80—90 °С. Затем небольшими порциями прибавляют 12,5 *г* тонкорастертого нитрата натрия, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 130 °С. Нитрат натрия растворяется, серная кислота мутнеет, и наблюдается слабое выделение оксидов азота. Образующийся *м*-динитробензол всплывает в виде маслянистого слоя. Нагревание продолжают еще 30 *мин*, пока вся реакционная смесь не перейдет в раствор. После этого содержимое колбы охлаждают до 70 °С и при энергичном перемешивании выливают в стакан с 120 *г* толченого льда. *м*-Динитробензол выделяется в виде желтой аморфной массы. По охлаждении кислый раствор декантацией сливают с осадка, добавляют к последнему 50 *мл* воды и нагревают до кипения. *м*-Динитробензол при этом плавится. Затем воду сливают и повторяют ту же операцию, добавляя к воде карбонат натрия до резко щелочной реакции. Охладив раствор, сливают воду через фильтр, а оставшийся на дне стакана *м*-динитробензол (в виде твердой лепешки) еще два раза плавят в чистой воде, добавляя каждый раз по 50 *мл* воды и сливая охлажденный раствор через тот же фильтр. Небольшое количество задержанных фильтром кристаллов промывают холодной водой, отжимают между листами фильтровальной бумаги и присоединяют к основной массе *м*-динитробензола, который вынимают из стакана и высушивают на воздухе. Выход сырого продукта 12—12,5 *г*. Для получения чистого *м*-динитробензола его перекристаллизовывают из спирта.

м-Динитробензол — кристаллическое вещество, почти нерастворим в воде, хорошо растворим в спирте, бензоле, толуоле. Молекулярная масса 168,10; температура плавления 89,8 °С; температура кипения 297°С.

59. *о*- и *п*-Нитрофенол

$$2\,C_6H_5OH + 2\,HONO_2 \longrightarrow o\text{-}O_2NC_6H_4OH + p\text{-}O_2NC_6H_4OH + 2H_2O$$

Реактивы. Фенол 28,2 *г*, азотная кислота (*d*—1,11) 185 *мл*, гидроксид натрия, соляная кислота, активированный уголь, этиловый спирт.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В обращении с фенолом надо соблюдать осторожность. Правила работы с фенолом см. стр. 7, п. 12.

В коническую колбу емкостью 100 *мл* помещают 28,2 *г* фенола, прибавляют 5 *мл* воды и расплавляют фенол, слегка нагревая колбу. Расплавленный фенол постепенно, при постоянном встряхивании и перемешивании прибавляют к 185 *мл* разбавленной азотной кислоты (*d*—1,11), находящейся в круглодонной колбе емкостью 500 *мл*, охлаждаемой водой. Прибавляя фенол, внимательно следят за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20 °С. После введения всего фенола колбу с темноокрашенной реакционной смесью оставляют в ледяной воде на 2—3 *ч*, периодически встряхивая ее. Затем сливают кислоту с выделившегося масла, промывают его несколько раз водой (декантацией) и подвергают перегонке с водяным паром (рис. 33).

о-Нитрофенол переходит в приемник в виде желтого быстрокристаллизующегося масла. Если *о*-нитрофенол начинает кристаллизоваться в холодильнике, то на некоторое время прекращают в него подачу воды. *о*-Нитрофенол расплавляется и переходит в приемник. По окончании перегонки *о*-нитрофенол отсасывают на воронке Бюхнера и высушивают на воздухе (в сушильном шкафу сушить *о*-нитрофенол нельзя, так как он летуч). Выход *о*-нитрофенола 9 *г*. Если *о*-нитрофенол получается недостаточно чистым, то его перекристаллизовывают из разбавленного спирта.

п-Нитрофенол, оставшийся в колбе после отгонки *о*-нитрофенола, отделяют от воды, переносят в стакан со 170 *мл* 10-процентного раствора гидроксида натрия, добавляют небольшое количество активированного угля, кипятят и фильтруют. Фильтрат упаривают на водяной бане до тех пор, пока капля раствора при охлаждении не будет застывать. Затем добавляют к нему 15 *мл* 30-процентного раствора гидроксида натрия и охлаждают ледяной водой. Выделившийся *п*-нитрофенолят натрия отсасывают, промывают на воронке несколько раз небольшими количествами 10-процентного раствора гидроксида натрия и отжимают стеклянной пробкой. Полученную соль переносят в стакан и разлагают 10-процентным раствором соляной кислоты при нагревании. Выделившийся маслообразный *п*-нитрофенол застывает при охлаждении. Водный слой сливают и перекристаллизовывают *п*-нитрофенол из горячего раствора разбавленной соляной кислоты (1—2-процентного). При охлаждении раствора *п*-нитрофенол выделяется в виде длинных бесцветных игл. Выход *п*-нитрофенола 4—5 *г*.

о-Нитрофенол — желтое кристаллическое вещество с острым запахом, малорастворим в холодной воде, хорошо растворим в горячей воде, спирте, эфире. Молекулярная масса 139,11; температура плавления 45°С; температура кипения 217°С;

d_4^{60} 1,2712. Соли *о*-нитрофенола имеют оранжево-красную окраску.

п-Нитрофенол — бесцветное кристаллическое вещество, без запаха, хорошо растворим в горячей воде, спирте и эфире. Температура плавления 114 °С; температура кипения 279 °С (с разложением); d_4^{20} 1,480. Соли *п*-нитрофенола имеют желтую окраску.

Качественная реакция. *Образование окрашенных солей нитрофенолятов.* В пробирки помещают несколько кристаллов *о*- и *п*-нитрофенола, растворяют в спирте и добавляют 1—2 капли разбавленного раствора гидроксида калия до появления оранжевой или желтой окраски. Изменение окраски при образовании соли для *о*-нитрофенола из желтой в оранжевую и для *п*-нитрофенола из бесцветной в желтую является следствием ионизации образовавшихся солей:

$$HO-C_6H_4-NO_2 \xrightarrow{+KOH} [O=C_6H_4=N^+(O^-)_2]K^+$$

60. *п*-Нитроацетанилид и *п*-нитроанилин

$$C_6H_5-NHCOCH_3 + HNO_3 \xrightarrow{(H_2SO_4)} O_2N-C_6H_4-NHCOCH_3 + H_2O$$

$$O_2N-C_6H_4-NHCOCH_3 + NaOH \longrightarrow O_2N-C_6H_4-NH_2 + CH_3COONa$$

Реактивы. Ацетанилид 13,5 *г*, серная кислота (*d*—1,84), азотная кислота (*d*—1,41), гидроксид натрия, соляная кислота, карбонат натрия.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Синтез *п*-нитроацетанилида. 13,5 *г* тонкоизмельченного ацетанилида вносят в стакан с 30 *мл* концентрированной серной кислоты и перемешивают, пока не получится прозрачный раствор. Температура при этом не должна подниматься выше 25 °С во избежание гидролиза ацетанилида. Полученный раствор охлаждают смесью льда с солью и постепенно, при помешивании приливают нитрующую смесь, состоящую из 8 *мл* концентрированной азотной кислоты и 5 *мл* концентрированной серной кислоты. Температура во время нитрования не должна превышать 2—3 °С, чтобы предотвратить образование значительных количеств *о*-нитроацетанилида.

После введения всей нитрующей смеси перемешивание продолжают еще 30 *мин* и затем реакционную смесь оставляют стоять на холоде в течение ночи. На другой день выливают раствор в смесь 35 *мл* воды и 35 *г* толченого льда; тотчас выпадает *п*-нитроацетанилид. Через 30 *мин* осадок отсасывают, промывают холодной водой, переносят в стакан с 50 *мл* воды, добавляют карбонат натрия до щелочной реакции (по лакмусу) и нагревают до кипения.

о-Нитроацетанилид при этом гидролизуется, а *п*-нитроацетанилид остается без изменения. Раствор охлаждают до 50 °С, выпадающий осадок *п*-нитроацетанилида отсасывают, промывают холодной водой на фильтре и высушивают на воздухе. Выход сырого *п*-нитроацетанилида 16 *г*.

Для очистки продукт перекристаллизовывают из спирта (см. стр. 27).

п-Нитроацетанилид — бесцветное кристаллическое вещество, растворим в горячей воде, спирте, эфире. Молекулярная масса 180,16; температура плавления 207 °С.

Синтез *п*-нитроанилина. 16 *г* *п*-нитроацетанилида вносят в круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, добавляют 20 *мл* воды и 12 *мл* 35-процентного раствора гидроксида натрия и кипятят до полного гидролиза *п*-нитроацетанилида. Колбу снабжают обратным водяным холодильником. Нагревание продолжают до тех пор, пока капля раствора, внесенная в разбавленную соляную кислоту, не будет растворяться без остатка. Обычно гидролиз заканчивается через 2—3 *ч*. Необходимо следить, чтобы реакция все время оставалась щелочной. Реакционной смеси дают охладиться до 40° С, отсасывают на воронке Бюхнера осадок *п*-нитроанилина, промывают его холодной водой и высушивают на воздухе. Выход 10—12 *г*. Температура плавления 148° С.

п-Нитроанилин — желтое кристаллическое вещество, труднорастворим в воде, растворим в спирте, эфире, бензоле. Молекулярная масса 138,13; температура плавления 148 °С; d_4^{14} 1,437. Легко сублимируется.

61. Пикриновая кислота

$$C_6H_5OH + 3HONO_2 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH + 3H_2O$$

Реактивы. Фенол 5,9 *г*, серная кислота (*d*—1,84) 20 *мл*, азотная кислота (*d*—1,5) 12,5 *мл*, этиловый спирт.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В конической колбе емкостью 200 *мл* смешивают 5,9 *г* фенола[1] с 11 *мл* концентрированной серной кислоты и нагревают в течение 1 *ч* на кипящей водяной бане. При этом образуется 2,4-фенолдисульфокислота. Полученный раствор охлаждают льдом с солью до 0°С и постепенно добавляют к нему при перемешивании смесь 12,5 *мл* концентрированной азотной кислоты и 9 *мл* концентрированной серной кислоты. Реакционную смесь оставляют стоять на ночь при комнатной температуре, затем нагревают 1 *ч* на водяной бане при 30°С. Для завершения реакции смесь нагревают 2 *ч* на кипящей водяной бане. Затем осторожно добавляют 65 *мл* воды и охлаждают в бане с ледяной водой. Выпавшие кристаллы отсасывают, хорошо промывают на фильтре холодной водой и перекристаллизовывают из разбавленного спирта (1 объем спирта и 2 объема воды). Выход пикриновой кислоты 13 *г*.

Пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол) — кристаллическое вещество, светло-желтого цвета, трудно растворима в холодной воде, растворима в горячей воде, спирте, эфире. Молекулярная масса 229,11; температура плавления 121,8 °С; взрывоопасна при температуре выше 300 °С; d_4^{20} 1,763. Особенно легко могут взрываться пикраты металлов.

Качественная реакция. *Образование окрашенных молекулярных соединений пикриновой кислоты с многоядерными ароматическими углеводородами.* 0,3 *г* нафталина растворяют в 10 *мл* горячего спирта и добавляют к нему раствор 0,6 *г* пикриновой кислоты в 10 *мл* спирта. Выкристаллизовываются желтые иглы пикрата нафталина с температурой плавления 150,5 °С.

62. *м*-Нитробензойная кислота

$$C_6H_5COOH + KNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow m\text{-}O_2NC_6H_4COOH + KHSO_4 + H_2O$$

Реактивы. Бензойная кислота 6 *г*, серная кислота (*d*—1,84) 15,6 *мл*, нитрат калия 12 *г*, соляная кислота, гидроксид бария.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В стакан емкостью 200 *мл* помещают 15,6 *мл* концентрированной серной кислоты, нагревают ее на водяной бане до 70 °С (термометр в стакане). Отставляют баню и вносят небольшими порциями при перемешивании порошкообразную смесь 6 *г* бензойной кислоты и 12 *г* нитрата калия, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 80 °С. Затем, продол-

[1] См. стр. 7, п. 12 (правила работы с фенолом).

жая перемешивание, нагревают реакционную смесь до 90° С и поддерживают эту температуру до тех пор, пока на поверхности не образуется маслообразный слой *м*-нитробензойной кислоты. При охлаждении этот слой застывает. Его можно отделить шпателем от нижнего, также затвердевающего слоя, состоящего из гидросульфата калия и серной кислоты. Полученную таким путем сырую *м*-нитробензойную кислоту промывают несколько раз холодной водой (декантацией), переносят в колбу для перегонки с паром и отгоняют с паром непрореагировавшую бензойную кислоту (рис. 33). Когда начнет перегоняться чистая вода, перегонку прекращают и приливают к горячему остатку в перегонной колбе почти кипящий раствор 21 *г* гидроксида бария[1] до слабощелочной реакции по лакмусовой бумаге. Прибавив далее 300 *мл* воды, нагревают смесь до полного растворения осадка и фильтруют через воронку для горячего фильтрования. При охлаждении выделяются игольчатые кристаллы бариевой соли *м*-нитробензойной кислоты, которые отсасывают на воронке Бюхнера. Для получения свободной *м*-нитробензойной кислоты бариевую соль нагревают с 10-процентным раствором соляной кислоты (реакция среды должна быть кислой) и охлаждают. Выпавшую *м*-нитробензойную кислоту отфильтровывают, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из горячей воды. Выход кислоты 4,5 *г*.

м-Нитробензойная кислота — бесцветное кристаллическое вещество, малорастворима в холодной воде, растворима в горячей воде (плавится), растворима в спирте, эфире. Молекулярная масса 166,13; температура плавления 141 °С.

СУЛЬФИРОВАНИЕ

63. *п*-Толуолсульфокислота

$$C_6H_5CH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3C_6H_4SO_3H + H_2O$$

Реактивы. Толуол 45 *мл*, серная кислота (*d*—1,84) 8 *мл*, соляная кислота (*d*—1,19), гидроксид натрия твердый, нитрат серебра (1-процентный раствор).

В круглодонную колбу емкостью 200 *мл*, соединенную с уловителем для воды, снабженным обратным холодильником (рис. 47), вносят 45 *мл* толуола и 8 *мл* концентрированной серной кислоты. Нижнюю часть уловителя предварительно на-

[1] Если горячий раствор гидроксида бария мутный, то его надо профильтровать перед прибавлением к реакционной смеси.

полняют толуолом. В колбу кладут кипятильники и кипятят реакционную смесь в течение 5—6 *ч* на масляной бане при 160 °С. Вода, выделяющаяся при реакции, отгоняется с толуолом, пары их конденсируются в холодильнике и стекают в водоуловитель. После 5 *ч* кипячения в уловителе собирается около 3,5 *мл* воды и реакцию можно считать законченной. По окончании нагревания дают реакционной смеси охладиться и добавляют к ней 2,5 *мл* воды. Продукт реакции при этом выкристаллизовывается. Сливают толуол и отсасывают кристаллы на воронке со стеклянным фильтром, хорошо отжимая их стеклянной пробкой. При этом побочный продукт *о*-толуолсульфокислота остается в фильтрате. Полученный гидрат *п*-толуолсульфокислоты растворяют в небольшом количестве воды (15—20 *мл*) и прибавляют тройной объем концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают в ледяной воде, выпавшие кристаллы отсасывают на воронке со стеклянным фильтром и промывают их небольшим количеством холодной концентрированной соляной кислоты. Такую очистку повторяют дважды. Затем моногидрат *п*-толуолсульфокислоты высушивают в эксикаторе над твердым гидроксидом натрия, пока не будет достигнуто полное удаление соляной кислоты (проба с нитратом серебра). Выход *п*-толуолсульфокислоты 8 *г*.

п-Толуолсульфокислота кристаллизуется с одной молекулой воды ($n\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$). Кристаллы имеют вид бесцветных призм с температурой плавления 104—105 °С; при 150 °С подвергаются гидролизу. Легко растворяется в воде, растворима в спирте.

Качественная реакция. Для идентификации *п*-толуолсульфокислоты получают ее соль с *п*-толуидином. В пробирку вносят 1 *г* *п*-толуолсульфокислоты и растворяют в возможно меньшем количестве кипящей воды. Добавив к раствору 0,5 *г* *п*-толуидина, нагревают смесь до полного растворения, прибавляя, если нужно, еще немного воды. Затем охлаждают пробирку во льду, потирая стенки пробирки неоплавленной стеклянной палочкой. Выделившиеся кристаллы соли *п*-толуидина отсасывают на маленькой воронке, промывают очень малым количеством воды и перекристаллизовывают из горячей воды. Температура плавления 196—197 °С.

64. Сульфаниловая кислота

$$C_6H_5NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5\overset{+}{N}H_3H\overset{-}{S}O_4 \xrightarrow{180-190\,^\circ C} p\text{-}H_2NC_6H_4SO_3H + H_2O$$

Реактивы: Анилин 9,1 *мл*, серная кислота (*d*—1,84) 16,5 *мл*, активированный уголь.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, снабженную обратным холодильником, помещают 9,1 *мл* анилина и постепенно, при постоянном перемешивании добавляют 16,5 *мл* концентрированной серной кислоты. Полученную смесь нагревают на масляной бане при 180—190 °С (термометр опущен в масло). Примерно через 3—4 *ч* берут пробу. Несколько капель реакционной смеси помещают в пробирку с холодной водой и добавляют разбавленный раствор гидроксида натрия. Если при этом не выделяются капельки непрореагировавшего анилина, реакция закончена. Охлажденную реакционную смесь выливают в стакан с небольшим количеством холодной воды. Отфильтровывают кристаллы сульфаниловой кислоты и промывают их на фильтре холодной водой. Перекристаллизовывают сульфаниловую кислоту из горячей воды, в случае необходимости — с добавлением активированного угля. Полученные блестящие пластинчатые кристаллы сульфаниловой кислоты отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат между листами фильтровальной бумаги. Кристаллизационная вода теряется при выветривании на воздухе. Выход сульфаниловой кислоты 10 *г*.

Сульфаниловая кислота (*п*-аминобензолсульфокислота) — бесцветное кристаллическое вещество. Молекулярная масса 173,18; температура разложения 280—300 °С. Из водного раствора выделяется безводная сульфаниловая кислота (при температуре выше 40 °С), в виде моногидрата (при 21—40 °С) или с двумя молекулами воды (при 0—21°С).

Качественная реакция. *Гидролитическое отщепление сульфогруппы.* К горячему водному раствору сульфаниловой кислоты добавить бромной воды, образующийся триброманилин выпадает в виде мелкокристаллического осадка.

65. Нафтионовая кислота (натриевая соль)

$$C_{10}H_7NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow NH_2C_{10}H_6SO_3H + H_2O$$

Реактивы. α-Нафтиламин 7,2 *г*, серная кислота (*d*—1,84) 20 *мл*, гидроксид натрия (10-процентный раствор), хлорид натрия.

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл* наливают 20 *мл* концентрированной серной кислоты и всыпают 7,2 *г* α-нафтиламина. Колбу нагревают на масляной бане при 120 °С в течение 3—4 *ч*. Окончание реакции устанавливают пробой: в про-

бирку помещают небольшое количество реакционной смеси, добавляют разбавленного раствора гидроксида натрия (до щелочной реакции) и встряхивают содержимое пробирки с эфиром. После испарения эфирной вытяжки на часовом стекле не должно оставаться пятна α-нафтиламина. Реакционную смесь выливают в воду, выделяется плохо растворимая нафтионовая кислота. Осадок отсасывают, промывают на фильтре холодной водой до удаления серной кислоты и растворяют в разбавленном растворе гидроксида натрия, добавляя последний до точно нейтральной реакции. Раствор натриевой соли насыщают хлоридом натрия и оставляют стоять. Нафтионовокислый натрий выделяется в виде белых кристаллов. После фильтрования и сушки сначала на пористой пластинке, а потом в сушильном шкафу при 100 °С полученный продукт можно обработать эфиром для удаления следов α-нафтиламина. Выход нафтионовой кислоты 10 *г*.

Нафтионовая кислота (натриевая соль) $C_{10}H_8O_3NSNa \cdot 4H_2O$ — бесцветное кристаллическое вещество. Молекулярная масса 317,23; температура плавления 130 °С (без кристаллизационной воды), труднорастворима в воде, спирте, нерастворима в эфире; растворяется в водных растворах щелочей.

66. Бензолсульфохлорид

$$C_6H_6 + 2ClSO_2OH \longrightarrow C_6H_5SO_2Cl + H_2SO_4 + HCl$$

Реактивы. Бензол 11,5 *мл*, хлорсульфоновая кислота 46 *г*, четыреххлористый углерод, хлорид кальция.

Работу выполнять в вытяжном шкафу с включением тяги!

Перед работой обязательно надеть защитные очки и резиновые перчатки. Нужно помнить, что с водой хлорсульфоновая кислота реагирует со взрывом.

В трехгорлую колбу емкостью 100 *мл*, соединенную с двурогим форштоссом и снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником с газоотводной трубкой (рис. 54), помещают 46 *г* хлорсульфоновой кислоты. В течение часа при перемешивании постепенно прибавляют 11,5 *мл* бензола. Колбу время от времени охлаждают ледяной водой, с тем чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 20—25 °С. Прибавив весь бензол, перемешивают реакционную смесь еще 1 *ч* при той же температуре. Затем содержимое колбы выливают в стакан с 250 *г* льда. Бензолсульфохлорид экстрагируют четыреххлористым углеродом (2 раза по 25 *мл*). Экстракт промывают водой и после отделения водного слоя отгоняют растворитель. Бензолсуль-

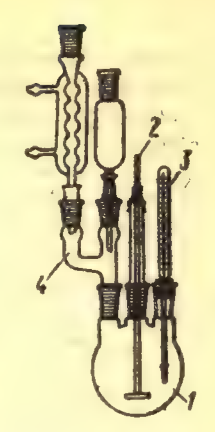


Рис. 54. Прибор для проведения синтеза бензолсульфохлорида:

1 — трехгорлая круглодонная колба; 2 — мешалка; 3 — термометр; 4 — двурогий форштосс с обратным холодильником и капельной воронкой

фохлорид перегоняют в вакууме (рис. 35), собирая фракцию, кипящую при 113—115° С (10 *мм рт. ст.*). Выход бензолсульфохлорида 16 *г*.

Бензолсульфохлорид — маслянистая жидкость, затвердевающая при охлаждении ледяной водой, в холодной воде нерастворим, горячей водой разлагается, растворим в спирте, эфире. Молекулярная масса 176,63; температура плавления 14 °С; температура кипения 113—115 °С (10 *мм рт. ст.*) или 251,5 °С (760 *мм рт. ст.*).

67. *о*- и *п*-Толуолсульфохлориды

$$2\,C_6H_5CH_3 + 2ClSO_2OH \longrightarrow o\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl + p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl + 2H_2O$$

Реактивы. Толуол 13,3 *мл*, хлорсульфоновая кислота 48,5 *г*, четыреххлористый углерод, диэтиловый эфир, хлорид кальция.

Работу выполнять в вытяжном шкафу с включенной тягой!

Правила работы с хлорсульфоновой кислотой см. стр. 5.

В трехгорлую колбу емкостью 200 *мл*, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником (рис. 48), помещают 48,5 *г* хлорсульфоновой кислоты. Колбу охлаждают снаружи смесью льда с солью и при непрерывном перемешивании медленно, по каплям прибавляют 13,3 *мл* толуола. После введения всего толуола реакционную смесь перемешивают при охлаждении еще 6—8 *ч*. Затем ее осторожно, при помешивании стеклянной палочкой выливают в 125—150 *г* толченого льда, помещенного в фарфоровую чашку. Закристаллизовавшийся *п*-толуолсульфохлорид отделяют на стеклянном пористом фильтре и тщательно отжимают стеклянной пробкой от воды и тяжелого темно-коричневого масла. Масло отделяют от воды и помещают на сутки в холодильник. При этом выделяется еще некоторое количество *п*-толуолсульфохлорида. Оставшийся маслообразный продукт растворяют в 25—30 *мл* четыреххлористого углерода и высушивают хлори-

дом кальция. Растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 126° С (10 *мм рт. ст.*). Выход *о*-толуолсульфохлорида 8 *г*.

Полученный ранее *п*-толуолсульфохлорид перекристаллизовывают из эфира. Получают 9 *г* *п*-толуолсульфохлорида.

п-Толуолсульфохлорид — твердое вещество с неприятным запахом, нерастворим в воде, растворяется в спирте, эфире, бензоле. Молекулярная масса 190,64; температура плавления 69 °С; температура кипения 145 °С (15 *мм рт. ст.*).

о-Толуолсульфохлорид — твердое вещество, нерастворим в воде. Температура плавления 67,5 °С; температура кипения 126 °С (10 *мм рт. ст.*).

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

68. Бромбензол

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{(Fe)} C_6H_5Br + HBr$$

Реактивы. Бензол 29,4 *мл*, бром 9,3 *мл*, железные стружки 0,5 *г*, гидроксид натрия (10-процентный раствор), хлорид кальция.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Правила работы с бромом см. стр. 6.

Бромирование бензола проводят в круглодонной колбе емкостью 200 *мл*, соединенной при помощи двурогого форштосса с капельной воронкой и обратным холодильником, снабженным ловушкой для поглощения бромоводорода (рис. 55). В колбу вносят 0,5 *г* железных стружек, наливают 29,4 *мл* бензола и затем при встряхивании прибавляют из капельной воронки по каплям 9,3 *мл* брома. Обычно реакция начинается не сразу, поэтому надо прибавить небольшое количество брома и подождать начала реакции. После того как начнется выделение бромоводорода, регулируют скорость приливания брома таким образом, чтобы реакция шла интенсивно, но не становилась бурной. Слишком быстрое добавление брома и повышение температуры способствуют побочной реакции образования *п*-дибромбензола. При слишком бурном ходе реакции рекомендуется временно охлаждать колбу холодной водой. Если же реакция долго не начинается, тогда следует на короткое время подставить под колбу теплую водяную баню. После добавления всего брома колбу с реакционной смесью нагревают в течение 30 *мин* на теплой водяной бане, постепенно повышая температуру воды с 25 °С до 60—70 °С, пока над жидкостью не исчезнут бурые пары брома. Содержимое колбы промывают (декантацией) водой, разбавленным раствором гидроксида

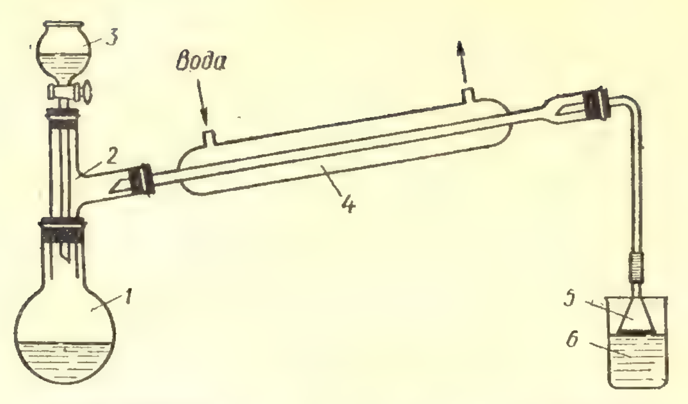


Рис. 55. Прибор для проведения синтеза бромбензола:
1 — круглодонная колба; *2* — двурогий форштосс; *3* — капельная воронка; *4* — холодильник; *5* — воронка; *6* — стакан с водой

натрия и снова водой. Переносят реакционную смесь в круглодонную колбу емкостью 500 *мл* и перегоняют с водяным паром (рис. 33): перегонку ведут до появления в холодильнике кристаллов *п*-дибромбензола. Дистиллят переливают в делительную воронку, отделяют бромбензол от водного слоя, сушат в течение 1 *ч* хлоридом кальция и перегоняют (рис. 29), применяя воздушный холодильник. При перегонке отбирают фракцию в пределах 140—170 °С и подвергают ее затем вторичной разгонке. Основная масса бромбензола отгоняется при 152—158 °С. Выход бромбензола 12,5—14 *г*.

Бромбензол — тяжелая прозрачная жидкость с запахом, напоминающим запах бензола, плохо растворим в воде, хорошо в спирте, эфире, хлороформе, бензоле. Молекулярная масса 157,02; температура кипения 156,2 °С; температура плавления −30,6 °С; d_4^{20} 1,495; n_D^{20} 1,5602.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (стр. 76.).

69. *п*-Бромтолуол

$$C_6H_5CH_3 + C_4H_8O_2 \cdot Br_2 \longrightarrow p\text{-}CH_3C_6H_4Br + C_4H_8O_2 + HBr$$

Реактивы. Толуол 11,5 *мл*, диоксандибромид 25 *г* (приготовление см. стр. 152), гидроксид натрия 2 н. раствор, диэтиловый эфир, хлорид кальция.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В круглодонную длинногорлую колбу емкостью 50 *мл* вносят 11,5 *мл* толуола и 25 *г* свежеприготовленного диоксанди-

бромида. Смесь нагревают на водяной бане при 30—40 °С (термометр в бане) в течение 40 *мин* (при этом выделяется бромоводород), затем выливают при перемешивании в 100 *мл* 2 н. раствора гидроксида натрия. Выделившееся тяжелое масло с помощью делительной воронки экстрагируют эфиром (двумя порциями по 50 *мл*). Объединенные эфирные вытяжки промывают водой и сушат хлоридом кальция. Эфир отгоняют на водяной бане (рис. 29) и затем, заменив водяной холодильник воздушным, отгоняют *n*-бромтолуол, собирая фракцию, кипящую при 182—184 °С. Выход *n*-бромтолуола 13 *г*. При продолжительном стоянии продукт закристаллизовывается.

n-Бромтолуол — кристаллическое вещество, в воде нерастворим, растворим в спирте, эфире. Молекулярная масса 171,04; температура кипения 185 °С; температура плавления 28,5 °С; d_4^{20} 1,390.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (стр. 76).

70. *n*-Броманизол

$$C_6H_5OCH_3 + C_4H_8O_2 \cdot Br_2 \longrightarrow p\text{-}BrC_6H_4OCH_3 + C_4H_8O_2 + HBr$$

Реактивы. Анизол 10,9 *мл*, бром 6,1 *мл*, диоксан 9,7 *мл*, диэтиловый эфир, гидроксид натрия 2 н. раствор, хлорид кальция.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Правила работы с бромом см. стр. 6.

1. **Получение диоксандибромида.** В стакан емкостью 50 *мл* помещают 9,7 *мл* перегнанного диоксана и быстро при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют из капельной воронки 6,1 *мл* брома. Полученный темно-бурый раствор выливают при перемешивании в 100 *мл* ледяной воды. Выпадает оранжевый кристаллический осадок, который отсасывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают на фильтре стеклянной пробкой и высушивают на пористой пластинке. Получают около 25 *г* диоксандибромида; температура плавления 60 °С. Диоксандибромид летуч, его нужно хранить в банке с притертой пробкой или в запаянной ампуле.

2. **Получение *n*-броманизола.** В длинногорлую круглодонную колбу емкостью 50 *мл* вносят 10,9 *мл* анизола и при охлаждении водой (15—20 °С) и встряхивании добавляют полученный диоксандибромид; при этом выделяется бромоводород. Реакционную смесь периодически встряхивают при комнатной

температуре в течение 30 *мин* и выливают в 100 *мл* воды. Затем экстрагируют *п*-броманизол эфиром, двумя порциями по 50 *мл*. Эфирные вытяжки промывают 2 н. раствором гидроксида натрия, водой и сушат хлоридом кальция. Эфир отгоняют на водяной бане (рис. 29), а остаток перегоняют в вакууме (рис. 35), собирая фракцию, кипящую при 99—100 °С (18 *мм рт. ст.*). Выход *п*-броманизола 10,5 *г*.

п-Броманизол — жидкость, нерастворим в воде, растворяется в спирте, эфире. Молекулярная масса 187,04; температура кипения 99—100 °С (18 *мм рт. ст.*) или 215 °С (760 *мм рт. ст.*); температура плавления 12—13 °С; d_4^{20} 1,494, n_D^{20} 1,5379.

К а ч е с т в е н н а я   р е а к ц и я. *Проба Бейльштейна* (стр. 76).

71. *п*-Бромацетанилид

$$C_6H_5NHCOCH_3 + Br_2 \longrightarrow p\text{-}BrC_6H_4NHCOCH_3 + HBr$$

Реактивы. Ацетанилид 2,5 *г*, бром 1,3 *мл*, этиловый спирт.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Правила работы с бромом см. стр. 6.

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* наливают 250—300 *мл* воды и всыпают 2,5 *г* тонкоизмельченного ацетанилида. Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями, в которые вставляют две стеклянные, изогнутые под прямым углом трубки. Первая трубка, кончающаяся у самой пробки, соединяется с водоструйным насосом. Вторая, доходящая до дна колбы, соединяется резиновой трубкой со склянкой Вульфа, в которую наливают 1,3 *мл* брома и небольшое количество воды так, чтобы бром был покрыт слоем воды (рис. 56). Когда прибор собран, включают насос и пропускают струю воздуха с такой скоростью, чтобы вызвать энергичное перемешивание ацетанилида.

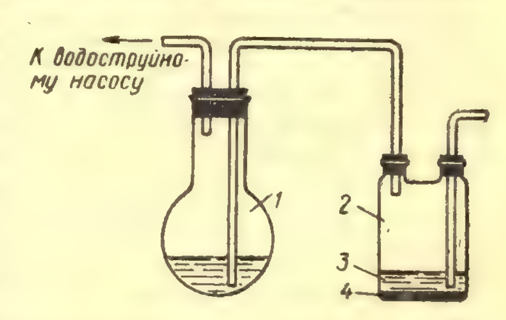


Рис. 56. Прибор для получения *п*-бромацетанилида:

1 — колба; *2* — склянка Вульфа; *3* — слой воды; *4* — слой брома

При этом необходимо следить, чтобы пары брома не попали в насос. Пластинчатые кристаллы *п*-бромацетанилида постепенно превращаются в хлопья.

Когда процесс бромирования закончится, содержимое колбы окрашивается в желтовато-оранжевый цвет, который должен сохраняться при взбалтывании колбы в течение нескольких минут. Осадок отсасывают, промывают на фильтре водой и перекристаллизовывают из кипящего спирта (см. стр. 27). Выход *п*-бромацетанилида 3,2 *г*.

п-Бромацетанилид кристаллизуется в виде белых призматических игл с температурой плавления 167—168 °С, труднорастворим в холодном спирте и почти нерастворим в воде, растворяется в эфире, бензоле, хлороформе. Молекулярная масса 214,07.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (стр. 76).

72. *п*-Броманилин

$$C_6H_5NHCOCH_3 \xrightarrow[-HBr]{+Br_2} p\text{-}BrC_6H_4NHCOCH_3 \xrightarrow[-CH_3COONa]{+NaOH} p\text{-}BrC_6H_4NH_2$$

Реактивы. Ацетанилид 13,5 *г*, бром 5,5 *мл*, соляная кислота (*d*—1,19), уксусная кислота ледяная, гидроксид натрия (20-процентный раствор), гидросульфит натрия.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Правила работы с бромом см. стр. 6.

В колбу емкостью 200 *мл* вносят 13,5 *г* ацетанилида в 50 *мл* ледяной уксусной кислоты и слегка нагревают до полного растворения. Затем при температуре, не превышающей 40 °С, медленно при перемешивании добавляют раствор 5,5 *мл* брома в 20 *мл* ледяной уксусной кислоты. Через 8—10 *мин* реакция заканчивается и реакционную смесь выливают в 300 *мл* воды, содержащей немного льда. Затем туда же добавляют раствор гидросульфита натрия до обесцвечивания раствора и осадка. Белый осадок *п*-бромацетанилида отсасывают на воронке Бюхнера и подвергают гидролизу. Его переносят в круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, добавляют 150 *мл* воды, 50 *мл* концентрированной соляной кислоты и кипятят с обратным холодильником в течение 30 *мин*. После охлаждения прибавляют 20-процентный раствор гидроксида натрия до щелочной реакции и отгоняют полученный *п*-броманилин с паром (рис. 33). *п*-Броманилин может застывать в форштоссе, поэто-

му время от времени прекращают подачу воды в холодильник. Собравшийся в приемнике *n*-броманилин отсасывают и высушивают на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход *n*-броманилина 10 *г*.

n-Броманилин — твердое вещество, нерастворим в воде, легко растворяется в спирте и эфире. Молекулярная масса 172,04; температура плавления 64—65 °С.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (см. стр. 76).

73. *n*-Бром-N,N-диметиланилин

$$C_6H_5N(CH_3)_2 \xrightarrow[-HBr]{+Br_2 \text{(в диоксане)}} p\text{-}BrC_6H_4N(CH_3)_2$$

Реактивы. Диметиланилин 13 *мл*, диоксан 190 *мл*, бром 5 *мл*, гидроксид калия (40-процентный раствор), этиловый спирт.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Правила работы с бромом см. стр. 6.

Трехгорлую колбу емкостью 500 *мл* снабжают мешалкой, капельной воронкой и термометром (рис. 48). Чтобы колба не оказалась закрытой герметически, мешалку ставят без ртутного затвора, помещая ее в пробку с широким отверстием. В колбу вносят растворы 13 *мл* диметиланилина в 30 *мл* диоксана и 5,6 *г* гидроксида калия в 20 *мл* воды. При интенсивном перемешивании (мешалка должна доходить почти до дна колбы) и при охлаждении ледяной водой прибавляют из капельной воронки раствор 5 *мл* брома в 160 *мл* диоксана, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси была около 5 °С. Обычно внесение брома занимает около 2 *ч*. Слой органических веществ отделяют и промывают 15 *мл* 40-процентного раствора гидроксида калия. Затем диоксан отгоняют в вакууме, а остаток перекристаллизовывают из спирта. Получают 15 *г* *n*-бром-N,N-диметиланилина с температурой плавления 52—54 °С.

n-Бром-N,N-диметиланилин — твердое вещество, нерастворим в воде, растворяется в спирте, эфире. Молекулярная масса 200,08; температура плавления 55 °С; температура кипения 264 °С (760 *мм рт. ст.*).

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (стр. 76).

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ФРИДЕЛЮ — КРАФТСУ

74. Изопропилбензол

$$C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow{(AlCl_3)} C_6H_5\text{-}CH(CH_3)_2 + HCl$$

Реактивы. Бензол безводный, свободный от тиофена (см. стр. 64) 114 *мл*, хлористый пропил 11 *мл*, хлорид алюминия безводный 2 *г*, гидроксид натрия (10-процентный раствор), соляная кислота (10-процентный раствор), сульфат магния или хлорид кальция.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Остерегаться попадания хлорида алюминия на кожу.

Реакция проводится в круглодонной колбе емкостью 300 *мл*, соединенной с помощью двурогого форштосса с капельной воронкой и обратным холодильником, снабженным ловушкой для поглощения хлороводорода (рис. 55). Холодильник и капельную воронку закрывают хлоркальциевыми трубками. В колбу, помещенную на водяную баню, вносят 80 *мл* бензола и 2 *г* тщательно измельченного хлорида алюминия. К содержимому колбы прибавляют по каплям раствор 11 *мл* хлористого пропила в 34 *мл* бензола, причем температуру реакционной смеси поддерживают около 80 °С. После прибавления всего количества хлористого пропила нагревание продолжают, пока не прекратится выделение хлороводорода. Окончание реакции определяют: а) по исчезновению покраснения синей лакмусовой бумажки; б) по отсутствию дыма при поднесении пробирки с аммиаком к концу трубки. Затем реакционную смесь выливают в стакан со льдом и растворяют соляной кислотой гидроксид алюминия. С помощью делительной воронки отделяют верхний слой изопропил бензола, промывают его разбавленным раствором гидроксида натрия и водой до нейтральной реакции, сушат сульфатом магния или хлоридом кальция. Бензол отгоняют и далее перегоняют остаток, отбирая фракцию изопропилбензола в интервале 151—153 °С. Выход изопропилбензола 11 *г*.

Изопропилбензол (кумол) — бесцветная жидкость, нерастворим в воде, смешивается со спиртом, эфиром, ацетоном, хлороформом, бензолом. Молекулярная масса 120,19; температура кипения 152,4 °С; температура плавления −96,03 °С; d_4^{20} 0,8618; n_D^{20} 1,4913. Легко воспламеняется (температура вспышки 38 °С) и образует взрывоопасные паровоздушные смеси.

75. Дифенилметан

$$C_6H_6 + C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow{(AlCl_3)} C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + HCl$$

Реактивы. Бензол безводный (см. стр 64) 25 *мл*, хлористый бензил 6 *мл*, хлорид алюминия безводный 2,5 *г*, гидроксид натрия (5-процентный раствор), соляная кислота (d=1,19).

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Хлористый бензил обладает слезоточивым действием, раздражает дыхательные пути. Правила работы с хлоридом алюминия см. стр. 156.

В круглодонную колбу емкостью 200 *мл*, соединенную при помощи двурогого форштосса с капельной воронкой и обратным холодильником, снабженным ловушкой для поглощения хлороводорода (рис. 55), вносят 25 *мл* бензола и 2,5 *г* тщательно измельченного хлорида алюминия. Колбу охлаждают в бане с ледяной водой. Затем при взбалтывании по каплям приливают через капельную воронку 6 *мл* хлористого бензила. Через несколько минут начинается реакция, сопровождающаяся бурным выделением хлороводорода. После введения всего количества хлористого бензила и прекращения выделения хлороводорода колбу продолжают еще 10 *мин* встряхивать, охлаждая в ледяной воде. К этому времени должно выделиться красное маслянистое вещество (комплексное соединение с хлоридом алюминия). Охлаждающую баню убирают и колбу оставляют на 30 *мин* при комнатной температуре. После этого в колбу осторожно вносят 20 *г* толченого льда и подкисляют реакционную смесь соляной кислотой (по лакмусу). Содержимое колбы переносят в делительную воронку, отделяют верхний бензольный слой, содержащий растворенный дифенилметан, и промывают его разбавленным раствором гидроксида натрия, а затем водой до нейтральной реакции. Бензольный раствор дифенилметана сушат хлоридом кальция, помещают в небольшую колбу Вюрца и отгоняют бензол (рис. 29). Затем колбу охлаждают, отсоединяют холодильник, вставляют отводную трубку колбы Вюрца в приемник, погруженный в чашку с холодной водой, и отгоняют дифенилметан, собирая фракцию, кипящую в пределах 255—265 °С. Выход дифенилметана 5 *г*.

Дифенилметан — бесцветное кристаллическое вещество с запахом апельсиновой кожуры, нерастворим в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире, хлороформе, бензоле. Молекулярная масса 168,23; температура кипения 262 °С (760 *мм рт. ст.*) или 145 °С (22 *мм рт. ст.*); температура плавления 27 °С; d_4^{20} 1,0060; n_D^{20} 1,5788.

76. Трифенилхлорметан

$$3\,C_6H_6 + CCl_4 \xrightarrow{(AlCl_3)} (C_6H_5)_3C{-}Cl + 3HCl$$

Реактивы. Бензол безводный, свободный от тиофена (см. стр. 64) 28,5 *мл*, хлорид алюминия безводный 7,5 *г*, четыреххлористый углерод абсолютный (см. стр. 66) 6,3 *мл*, соляная кислота (d—1,19), диэтиловый эфир.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Синтез проводится в трехгорлой колбе емкостью 300 *мл*, снабженной мешалкой и обратным холодильником, соединенным с ловушкой для поглощения хлороводорода (рис. 57). Вместо капельной воронки используется плоскодонная колбочка, соединенная с прибором гибким шлангом (рис. 58). Прибор должен быть тщательно высушен.

В колбу вливают смесь 6,3 *мл* четыреххлористого углерода и 28,5 *мл* бензола. Затем при энергичном перемешивании из плоскодонной колбочки вводят небольшими порциями 7,5 *г* хлорида алюминия. Реакция начинается самопроизвольно, реакционная смесь окрашивается в темный цвет, энергично выделяется хлороводород. Колбу охлаждают ледяной водой и не дают реакции идти слишком бурно. После того как весь хлорид алю-

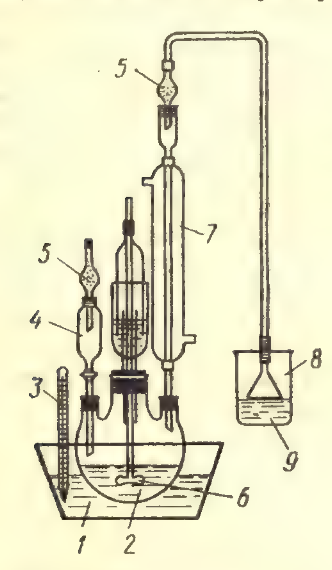


Рис. 57. Прибор для получения ацетофенона:

1 — водяная баня; 2 — круглодонная трехгорлая колба; 3 — термометр; 4 — капельная воронка; 5 — хлоркальциевые трубки; 6 — мешалка; 7 — холодильник; 8 — воронка; 9 — стакан

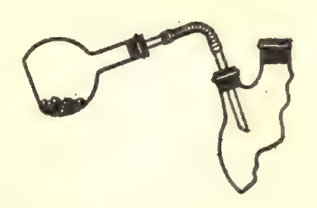


Рис. 58. Приспособление для введения порошкообразных веществ

миния будет добавлен и реакция в основном закончится, колбу нагревают еще 30 *мин* на кипящей водяной бане. Далее реакционную смесь охлаждают в бане с ледяной водой и, непрерывно встряхивая, переносят в делительную воронку, в которой находятся 25 *г* льда и 25 *мл* концентрированной соляной кислоты. После тщательного перемешивания осадок должен приобрести чисто белый цвет (основные соли алюминия). Если весь лед растает до того, как полностью пройдет разложение, то прибавляют новую порцию льда и такое же количество концентрированной соляной кислоты. Соляная кислота нужна для того, чтобы предотвратить гидролиз трифенилхлорметана. Когда жидкость разделится на два слоя, отделяют верхний бензольный слой. Слой еще раз экстрагируют бензолом и объединенные бензольные вытяжки сушат хлоридом кальция. Бензол отгоняют (возможно более полно) на водяной бане (рис. 29). Остаток смешивают с равным объемом эфира и оставляют стоять в течение нескольких часов во льду. Выделившийся кристаллический продукт отсасывают, хорошо отжимают и несколько раз промывают охлажденным эфиром. При упаривании маточного раствора в вакууме можно получить вторую, менее чистую порцию кристаллов, которую обрабатывают эфиром и затем отсасывают. Выход трифенилхлорметана 8 *г*. Для очистки сырой продукт (желтого цвета) растворяют в очень небольшом количестве бензола, приливают 4 объема бензина и, потирая стенки стеклянной палочкой, дают продукту выкристаллизоваться, охлаждая сосуд ледяной водой. Отфильтрованный трифенилхлорметан промывают холодным петролейным эфиром. Очень чистый препарат можно получить при перегонке его в глубоком вакууме (рис. 35).

Трифенилхлорметан — кристаллическое вещество, легко растворим в спирте, бензоле, сероуглероде, водой разлагается. Молекулярная масса 278,77; температура плавления 110—112 °С; температура кипения 230 °С (5 *мм рт. ст.*).

АЦИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ФРИДЕЛЮ—КРАФТСУ

77. Ацетофенон

$$C_6H_6 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{(AlCl_3)} C_6H_5COCH_3 + CH_3COOH$$

Реактивы. Бензол безводный (см. стр. 64) 40 *мл*, уксусный ангидрид 10 *мл*, хлорид алюминия безводный 32 *г*, соляная кислота (10-процентный раствор), гидроксид натрия (10-процентный раствор), диэтиловый эфир, хлорид кальция.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Пары ацетофенона обладают снотворным действием.

Синтез проводят в круглодонной трехгорлой колбе емкостью 300 *мл*, снабженной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с ловушкой для поглощения хлороводорода (рис. 57). Холодильник и капельную воронку закрывают хлоркальциевыми трубками. В колбу помещают 40 *мл* бензола и 32 *г* тонкоизмельченного хлорида алюминия. Включают мешалку и по каплям через капельную воронку в течение 30 *мин* приливают 10 *мл* уксусного ангидрида, охлаждая колбу холодной водой. Для завершения реакции колбу нагревают на водяной бане при 80—85 °С в течение 45 *мин*. Охлажденную реакционную смесь выливают в стакан, содержащий 80 *г* воды со льдом. В случае выделения осадка основной соли алюминия добавляют разбавленную соляную кислоту до растворения этого осадка. Смесь переносят в делительную воронку, обрабатывают 20 *мл* эфира и отделяют эфирнобензольный слой; водный раствор еще раз взбалтывают с 15 *мл* эфира. Объединенные эфирные вытяжки промывают в делительной воронке разбавленным раствором гидроксида натрия, водой и сушат хлоридом кальция.

После отгонки растворителей (эфира и бензола) на водяной бане (рис. 29) заменяют водяной холодильник воздушным и перегоняют ацетофенон, собирая фракцию, кипящую при 199—203 °С.

Выход ацетофенона 8 *г*.

Ацетофенон (метилфенилкетон) — бесцветная, иногда желтоватая маслянистая жидкость или крупные, легко плавящиеся кристаллы с запахом черемухи; малорастворим в воде, хорошо растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле. Молекулярная масса 120,14; температура плавления 20,5 °С; температура кипения 202,3 °С (760 *мм рт. ст.*) или 88 °С (12 *мм рт. ст.*); d_4^{20} 1,0281; n_D^{20} 1,5342.

Качественная реакция. К 2 *мл* 0,5-процентного раствора нитропруссида натрия прибавляют 2 капли ацетофенона и затем 1—2 капли 10-процентного раствора гидроксида натрия, появляется красное окрашивание.

При прибавлении уксусной кислоты окраска переходит в синюю.

Химизм этой реакции заключается во взаимодействии нитропруссида натрия с метилкетонами с образованием изонитрозометилкетона, входящего в комплексный анион. Одновременно ион железа (III) восстанавливается до иона железа (II):

$$[Fe^{+3}(CN)_6NO]^{-2} + CH_3COC_6H_5 + 2OH^- \rightarrow [Fe^{+2}(CN)_6ON{=}$$
$$={CHCOC_6H_5}]^{-4} + 2H_2O$$

78. Бензофенон

$$C_6H_6 + C_6H_5COCl \xrightarrow{(AlCl_3)} C_6H_5COC_6H_5 + HCl$$

Реактивы. Бензол безводный (см. стр. 64) 27,5 *мл*, хлористый бензоил 5,8 *мл*, хлорид алюминия безводный 7,5 *г*, соляная кислота (*d*—1,19), гидроксид натрия (5-процентный раствор), диэтиловый эфир, хлорид кальция.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Хлористый бензоил раздражает слизистые оболочки.

Синтез проводят в круглодонной колбе емкостью 300 *мл*, соединенной с помощью двурогого форштосса с капельной воронкой и обратным холодильником, снабженным ловушкой для поглощения хлороводорода (рис. 55). Холодильник и капельную воронку закрывают хлоркальциевыми трубками.

В колбу, помещенную на водяную баню, вносят 7,5 *г* хлорида алюминия и 27,5 *мл* бензола. Затем при взбалтывании приливают из капельной воронки 5,8 *мл* хлористого бензоила с такой скоростью, чтобы реакция протекала не слишком бурно. Далее колбу нагревают на водяной бане при 50 °С (термометр в бане) до полного прекращения выделения хлороводорода (обычно 2—3 *ч*). Раствор при этом окрашивается в темно-коричневый цвет. После охлаждения к содержимому колбы осторожно, при перемешивании добавляют 75 *мл* воды с кусочками льда для разложения комплекса бензофенона с хлоридом алюминия и небольшое количество (2—2,5 *мл*) концентрированной соляной кислоты, чтобы перевести основную соль алюминия в раствор. Затем отгоняют бензол с водяным паром (рис. 33) в течение 20 *мин*. Остаток переносят из перегонной колбы в делительную воронку и экстрагируют эфиром. Эфирную вытяжку промывают 12 *мл* 5-процентного раствора гидроксида натрия, сушат хлоридом кальция и отгоняют эфир на водяной бане (рис. 29). Остаток перегоняют из маленькой колбы Вюрца с низко припаянной отводной трубкой, без холодильника, собирая фракцию, кипящую при 297 °С. Выход бензофенона 6,5 *г*. Если нужно получить более чистый продукт, остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 170—175 °С (15 *мм рт. ст.*).

Бензофенон (дифенилкетон) — белое блестящее кристаллическое вещество со своеобразным запахом, нерастворим в воде, растворим в хлороформе. Молекулярная масса 182,21.

Известен в стабильной и лабильной формах. Стабильная форма — температура кипения 305 °С; температура плавления 48 °С; d_{50}^{50} 1,0976; n_D^{15} 1,5975. Лабильная форма — температура кипения 305 °С; температура плавления 26 °С; *d* 1,108; n_D^{15} 1,6060. При перегонке обычно получают лабильную фор-

му, которая в момент перегонки представляет собой жидкость и в отсутствие затравки очень медленно затвердевает в бесцветные кристаллы. При трении палочкой о стенки или при внесении кристаллов стабильной формы жидкость быстро затвердевает, превращаясь в стабильную форму.

Качественная реакция. *Восстановление карбонильной группы в спиртовую.* Несколько кристалликов бензофенона суспензируют в спирте и нагревают смесь до кипения. Затем охлаждают, осторожно вносят 0,05 *г* металлического натрия и слегка подогревают. Образующийся из бензофенона бензогидрол окрашивает раствор в темно-синий цвет.

79. *п*-Ацетиланизол (*п*-метоксиацетофенон)

$$C_6H_5OCH_3 + CH_3COCl \xrightarrow{(AlCl_3)} p\text{-}CH_3OC_6H_4COCH_3 + HCl$$

Реактивы. Анизол 10,1 *мл*, хлорид алюминия безводный 14 *г*, четыреххлористый углерод 60 *мл*, хлористый ацетил 8,2 *мл*, соляная кислота 2 н. раствор, карбонат натрия.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Правила работы с хлористым ацетилом (см. стр. 7, п. 11).

В трехгорлую круглодонную колбу (рис. 57), снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, соединенным с ловушкой для поглощения хлороводорода, вносят раствор 14 *г* хлорида алюминия в 60 *мл* сухого четыреххлористого углерода. При сильном перемешивании и охлаждении в бане с ледяной водой прибавляют по каплям 8,2 *мл* хлористого ацетила. Затем при охлаждении льдом с солью (0—5 °С в бане) из той же воронки постепенно добавляют 10,1 *мл* анизола. Баню с ледяной водой убирают. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре до прекращения выделения хлороводорода и затем постепенно выливают в стакан с 100 *г* льда и 150 *мл* 2 н. раствора соляной кислоты. Тяжелый слой органических веществ отделяют в делительной воронке, промывают 2 н. раствором соляной кислоты, разбавленным раствором соды и водой. Сушат хлоридом кальция и отгоняют четыреххлористый углерод (рис. 29). Остаток перегоняют в вакууме (рис. 35), собирая фракцию, кипящую при 174—175 °С (50 *мм рт. ст.*). Выход около 12 *г*.

п-Ацетиланизол — твердое вещество, в воде плохо растворим, растворим в спирте, эфире. Молекулярная масса 150,18; температура плавления 37—38 °С; температура кипения 174—175 °С (50 *мм рт. ст.*) или 258 °С (760 *мм рт. ст.*); d_4^{41} 1,082.

Таблица 13

№ синтеза	Название вещества	Выход продукта (в г)	Продолжительность синтеза (в ч)	Экспериментальные приемы
	Реакции с выделением азота			
80	Фенол	6	7	Перегонка с паром, экстракция эфиром
81	*п*-Крезол	5	7	То же
82	*м*-Нитрофенол	1	6	Перекристаллизация малых количеств
83	Иодбензол	16	8	Перегонка с паром, перегонка
84	*п*-Иодтолуол	9	8	Перегонка с паром, экстракция эфиром, перегонка
85	*о*-Нитроиодбензол	10	6	Отсасывание
86	*симм*-Трибромбензол	0,5	4—5	Работа с пальчиковым холодильником, перекристаллизация из спирта
87	*м*-Нитрохлорбензол	10	6	Вакуум-перегонка
88	Хлорбензол	6	6	Перегонка с паром, перегонка
89	*о*- и *п*-Хлортолуол	6	8	Мешалка, перегонка с паром
90	*о*-Хлорбензойная кислота	10	6	Мешалка
91	*п*-Бромтолуол	8,5	8	Мешалка, перегонка с паром, перегонка
92	*п*-Динитробензол	2,5	6	Мешалка, перегонка с паром
	Реакции без выделения азота (синтез азокрасителей)			
93	β-Нафтолоранж	4	4	Отсасывание, высаливание
94	*п*-Нитроанилиновый красный	1	4	То же
95	Красный прочный	1	12	Мешалка
96	Фенилазосалициловая кислота	12	4	Мешалка
97	Гелиантин	4,5	4	Отсасывание, кристаллизация из воды
98	Конго красный	1,7	8	Высаливание
99	Метиловый красный	4,5	7	Высаливание
100	Диазоаминобензол	6,5	4	Перекристаллизация из петролейного эфира
101	*п*-Аминоазобензол	2	4	Перекристаллизация из воды

По такой же методике получают из толуола — *n*-ацетилтолуол (метил-*n*-толилкетон); выход его 85%; температура кипения 93 °С (6 *мм рт. ст.*); 112 °С (11 *мм рт. ст.*); температура плавления 27 °С, n_D^{20} 1,5345; из этилбензола — *n*-ацетилэтилбензол, выход 75%; температура кипения 103 °С (6 *мм рт. ст.*); n_D^{20} 1,5300.

ДИАЗОТИРОВАНИЕ

Реакции диазотирования представлены в табл. 13 на стр. 163.

РЕАКЦИИ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ С ВЫДЕЛЕНИЕМ АЗОТА

80. Фенол

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[-NaHSO_4;\,-2H_2O]{+2H_2SO_4+NaNO_2} C_6H_5\overset{+}{N_2}H\overset{-}{SO_4} \xrightarrow[-N_2;\,-H_2SO_4]{+HOH} C_6H_5OH$$

Реактивы. Анилин свежеперегнанный 9,1 *мл*, серная кислота (*d*—1,84) 10 *мл*, нитрит натрия 7 *г*, хлорид натрия, хлорид кальция, диэтиловый эфир.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Фенол является ядом, поражает кожу. Правила работы с фенолом см. стр. 7, п. 12.

В стакан емкостью 300 *мл* наливают 50 *мл* воды и постепенно 10 *мл* концентрированной серной кислоты. К горячему раствору медленно, при перемешивании приливают 9,1 *мл* свежеперегнанного анилина, который должен полностью раствориться. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и постепенно прибавляют 75 *г* тонкоизмельченного льда, доводя температуру раствора до 0 °С. Во время добавления льда нужно энергично перемешивать содержимое стакана для того, чтобы частично выделяющийся сернокислый анилин был мелкокристаллическим. Только в таком виде он растворится при диазотировании. К охлажденной смеси из капельной воронки медленно, при перемешивании приливают охлажденный до 0—5 °С раствор 7 *г* нитрита натрия в 30 *мл* воды. Во время диазотирования стакан должен находиться в бане с ледяной водой и температура реакционной смеси не должна превышать 5 °С. Прибавив бо́льшую часть раствора нитрита натрия, делают пробу иодкрахмальной бумагой на присутствие свободной азотистой кислоты. Реакцию диазотирования можно считать законченной, если по истечении 5 *мин* после прибавления порции нитрита натрия в реакцион-

ной смеси обнаруживается свободная азотистая кислота — происходит посинение иодкрахмальной бумаги при нанесении на нее испытуемого раствора. Одновременно нужно следить, чтобы раствор имел кислую реакцию (проба на бумагу конго). В случае необходимости прибавить несколько капель концентрированной серной кислоты. Признаком окончания реакции диазотирования является также полный переход сернокислого анилина в раствор.

Полученный прозрачный раствор соли диазония переносят в колбу для перегонки с паром и оставляют на 15—20 *мин* при комнатной температуре. Сернокислый фенилдиазоний начинает постепенно разлагаться с выделением азота и образованием фенола. Для ускорения разложения раствор нагревают на водяной бане при 40—50 °С в течение 15—20 *мин*, пока не прекратится выделение азота. После этого образовавшийся фенол отгоняют с водяным паром (рис. 33) до тех пор, пока проба дистиллята будет давать лишь слабое помутнение с бромной водой. Дистиллят насыщают хлоридом натрия (7—8 *г*), переносят в делительную воронку и извлекают фенол эфиром (два раза по 30 *мл*). Эфирный раствор фенола сушат хлоридом кальция и отгоняют эфир на водяной бане (рис. 29). Фенол перегоняют в приборе с воздушным холодильником, нагревая колбу на асбестовой сетке и собирая фракцию, кипящую при 179—183 °С. После охлаждения фенол должен выкристаллизоваться. Выход фенола 6 *г*.

Фенол — бесцветное кристаллическое вещество, легкорастворим в спирте, эфире, бензоле. Молекулярная масса 94,11; температура плавления 40,9 °С; температура кипения 182,2 °С; d_4^{45} 1,0545; n_D^{45} 1,5402. Фенол образует кристаллогидрат $C_6H_5OH \cdot {}^1/_2H_2O$ с температурой плавления 17 °С.

Качественные реакции. 1. К 2—3 *мл* 1-процентного водного раствора фенола добавляют несколько капель 1-процентного раствора хлорида железа (III). Появляется фиолетовое окрашивание вследствие образования сильно диссоциированного комплексного фенолята железа $[Fe(OC_6H_5)_6]^{3-}$.

2. К разбавленному водному раствору фенола прибавляют по нескольку капель разбавленного раствора аммиака и хлорной извести. Затем смесь нагревают 1 *мин*. Появляется синяя окраска, постепенно усиливающаяся за счет образования красящего вещества — индофенола:

$$HO-C_6H_4-N=C_6H_4=O$$

При прибавлении к смеси соляной кислоты синяя окраска переходит в ярко-красную.

3. Раствор фенола в воде подкисляют разбавленной соляной кислотой и добавляют по каплям бромную воду — выпадает белый осадок трибромфенола.

81. *п*-Крезол

$$4\text{-}H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 \xrightarrow[-NaHSO_4;\ -2H_2O]{+2H_2SO_4+NaNO_2} 4\text{-}\overset{+}{N_2}H\overset{-}{SO_4}\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 \xrightarrow[-N_2;\ -H_2SO_4]{+HOH} 4\text{-}HO\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3$$

Реактивы. *п*-Толуидин 10,8 *г*, серная кислота (*d*—1,84) 1 *мл*, нитрит натрия 7,5 *г*, хлорид натрия, хлорид кальция, диэтиловый эфир.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В стакане емкостью 300 *мл* смешивают 10 *мл* концентрированной серной кислоты с 75 *мл* воды и к раствору постепенно, при помешивании добавляют 10,8 *г* *п*-толуидина, добиваясь его полного растворения. Реакционную смесь охлаждают, прибавляя 120 *г* льда, диазотируют раствором 7,5 *г* нитрита натрия в 30 *мл* воды. Далее поступают, как при получении фенола из анилина (стр. 164). Полученный *п*-крезол перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 195—200 °С. Выход *п*-крезола 5 *г*.

п-Крезол — твердое вещество, растворим в воде, хорошо растворим в спирте, эфире. Молекулярная масса 108,10; температура плавления 36 °С; температура кипения 202 °С; d_4^{20} 1,035.

Качественная реакция на фенольный гидроксил с хлоридом железа (III) см. стр. 165.

82. *м*-Нитрофенол

$$3\text{-}H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \xrightarrow[-NaHSO_4;\ -2H_2O]{+2H_2SO_4+NaNO_2} 3\text{-}\overset{+}{N_2}H\overset{-}{SO_4}\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \xrightarrow[-N_2;\ -H_2SO_4]{+HOH} 3\text{-}HO\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2$$

Реактивы. *м*-Нитроанилин 2 *г*, нитрит натрия 1 *г*, серная кислота (*d*—1,84), активированный уголь.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В стакан емкостью 100 *мл* помещают раствор 4 *мл* концентрированной серной кислоты в 5 *мл* воды и 2 *г* *м*-нитроани-

лина. Полученную смесь измельчают стеклянной палочкой до образования гомогенной пасты, охлаждают в бане с ледяной водой до 5 °С, вносят 10 *г* льда и по каплям прибавляют охлажденный тоже до 5 °С раствор 1 *г* нитрита натрия в 3 *мл* воды. Следят за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5 °С. Полученный раствор соли диазония оставляют на 10 *мин* при комнатной температуре. Затем небольшими порциями добавляют его к нагретому до кипения раствору серной кислоты (10 *мл* концентрированной серной кислоты и 8 *мл* воды), который находится в конической колбе емкостью 150 *мл*. Реакционную смесь кипятят 5 *мин*, после чего прекращают нагревание. Добавляют к еще горячему раствору немного активированного угля и продолжают кипячение еще 3 *мин*. Горячий раствор фильтруют через стеклянный фильтр, покрытый кружком фильтровальной бумаги, чтобы не засорить стеклянный фильтр углем. Фильтрат охлаждают в бане с ледяной водой и помешиванием стеклянной палочкой вызывают кристаллизацию *м*-нитрофенола. Осадок *м*-нитрофенола отсасывают, растворяют в 20 *мл* 25-процентной серной кислоты (1 *мл* концентрированной серной кислоты на каждые 6 *мл* воды), добавляют тонкорастертый активированный уголь, кипятят и фильтруют. Выпавшие после охлаждения в ледяной воде желтые кристаллы *м*-нитрофенола отсасывают и высушивают на воздухе. Выход *м*-нитрофенола 1 *г*.

м-Нитрофенол — желтое кристаллическое вещество, растворим в воде, легко растворим в спирте, эфире, бензоле. Молекулярная масса 139,12; температура плавления 96—97 °С; температура кипения 194 °С (70 *мм рт. ст.*); d_4^{20} 1,485.

83. Иодбензол

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[-NaCl;\ -2H_2O]{+2HCl\ +NaNO_2} C_6H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} \xrightarrow[-N_2;\ -KCl]{+KI} C_6H_5I$$

Реактивы. Анилин свежеперегнанный 9,1 *мл*, соляная кислота (*d*—1,19) 25 *мл*, нитрит натрия 8 *г*, иодид калия 20 *г*, гидроксид натрия, хлорид кальция, мочевина.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В стакане емкостью 300 *мл* смешивают 25 *мл* концентрированной соляной кислоты с 25 *мл* воды и к полученному раствору прибавляют 9,1 *мл* анилина. Стакан помещают в баню с ледяной водой, охлаждают смесь до 5—10 °С и по каплям при перемешивании добавляют раствор 8 *г* нитрита натрия в 20 *мл* воды. Конец реакции диазотирования контролируют

пробой на свободную азотистую кислоту по иодкрахмальной бумаге (подробнее см. синтез фенола, стр. 164). По окончании введения нитрита натрия смесь перемешивают при охлаждении еще 1 *ч*. Полученный раствор соли диазония переносят в круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, удаляют избыток азотистой кислоты добавлением сухой мочевины (до прекращения выделения газов). Прибавляют охлажденный раствор 20 *г* иодида калия в 25 *мл* воды и оставляют стоять смесь 1 *ч*. Затем приливают к реакционной смеси концентрированный раствор гидроксида натрия до сильно щелочной реакции и отгоняют иодбензол с водяным паром (рис. 33). Перегонку ведут до тех пор, пока из холодильника не перестанут стекать маслянистые капли. Дистиллят из приемника переносят в делительную воронку, и нижний слой — иодбензол — сливают в маленькую коническую колбу. Сырой продукт должен быть светло-желтым, если он бурого цвета (от присутствия свободного иода), то его встряхивают с небольшим количеством раствора сульфита или гидросульфита натрия и снова отделяют нижний слой. Иодбензол сушат хлоридом кальция и перегоняют из небольшой колбы Вюрца (рис. 29), собирая фракцию, кипящую при 185—190° С. Выход иодбензола 16 *г*.

Иодбензол — жидкость со своеобразным запахом, нерастворим в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире. Молекулярная масса 204,01; температура кипения 188,45 °С; температура плавления —31,35 °С; d_4^{15} 1,8382; n_D^{18} 1,6213.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (стр. 76).

84. *п*-Иодтолуол

$$CH_3C_6H_4NH_2 \xrightarrow[-NaCl,\ -2H_2O]{+2HCl+NaNO_2} CH_3C_6H_4\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} \xrightarrow[-N_2,\ -KCl]{+KI} CH_3C_6H_4I$$

Реактивы. *п*-Толуидин 4,72 *г*, соляная кислота (*d*—1,19) 12,5 *мл*, нитрит натрия 3,2 *г*, иодид калия 10 *г*, гидроксид натрия, мочевина, хлорид кальция, диэтиловый эфир.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В стакане емкостью 100—150 *мл* смешивают 12,5 *мл* концентрированной соляной кислоты, 25 *мл* воды и 4,72 *г* *п*-толуидина. Раствор охлаждают в бане с ледяной водой до 2—3 °С и затем, добавив в стакан несколько кусочков льда, приливают осторожно, при помешивании стеклянной палочкой раствор

3,2 *г* нитрита натрия в 20 *мл* воды, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 5 °С. Полученный раствор соли диазония оставляют на 15 *мин*. Затем удаляют избыток азотистой кислоты добавлением сухой мочевины (до прекращения выделения газов) и прибавляют в стакан охлажденный раствор 10 *г* иодида калия в 15 *мл* воды. Реакционную смесь переносят в круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, нагревают 15 *мин* с обратным холодильником на водяной бане, добавляют концентрированный раствор гидроксида натрия до резко щелочной реакции (около 15 *мл*) и отгоняют *п*-иодтолуол с водяным паром (рис. 33). Дистиллят 2—3 раза экстрагируют эфиром, сушат эфирные вытяжки хлоридом кальция и отгоняют эфир на водяной бане (рис. 29). *п*-Иодтолуол перегоняют в приборе с воздушным холодильником, собирая фракцию, кипящую при 207—210 °С. Выход *п*-иодтолуола 9 *г*. При стоянии препарат выкристаллизовывается.

п-Иодтолуол (*п*-толил иодистый) — кристаллическое вещество, нерастворим в воде, легко растворяется в спирте, эфире, сероуглероде. Молекулярная масса 218,04; температура плавления 36—37 °С; температура кипения 211,5 °С.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (стр. 76).

85. *о*-Нитроиодбензол

$$C_6H_4(NH_2)(NO_2) \xrightarrow[-NaCl;\,-2H_2O]{+2HCl+NaNO_2} C_6H_4(\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl})(NO_2) \xrightarrow[-N_2;\,-KCl]{+KI} C_6H_4(I)(NO_2)$$

Реактивы. *о*-Нитроанилин 6,5 *г*, соляная кислота (*d*—1,19), нитрит натрия 4 *г*, иодид калия 9,3 *г*, мочевина.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В стакане емкостью 100 *мл* нагревают при перемешивании стеклянной палочкой смесь 100 *мл* воды, 10 *мл* концентрированной соляной кислоты и 6,5 *г* *о*-нитроанилина, который почти полностью растворяется. Продолжая перемешивание, раствор охлаждают до комнатной температуры. Охлаждение сопровождается выделением мелкокристаллического оранжевого осадка. К реакционной смеси прибавляют 15 *г* льда, охлаждают ее до 0 °С в бане со смесью льда и соли. Постепенно при перемешивании добавляют раствор 4 *г* нитрита натрия в 7—10 *мл* воды, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5 °С. Через 30 *мин* к полученному раствору соли диазония прибавляют сухую мочевину до пре-

кращения выделения газов. Затем раствор фильтруют и к фильтрату постепенно при помешивании добавляют охлажденный раствор 9,3 *г* иодида калия в 12,5 *мл* воды. При этом происходит бурная реакция, сопровождающаяся выделением азота и образованием темно-бурого осадка. По окончании реакции осадок отсасывают, промывают на фильтре горячим насыщенным раствором иодида калия (осадок становится желтым), водой и высушивают на воздухе. Выход *о*-нитроиодбензола 10 *г*.

о-Нитроиодбензол — твердое вещество, нерастворим в воде, растворим в горячем спирте, легкорастворим в эфире. Молекулярная масса 249,02; температура плавления 54 °С; температура кипения 289 °С (729 *мм рт. ст.*); d_4^{20} 1,883.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (стр. 76).

86. *симм*-Трибромбензол

$$C_6H_2Br_3NH_2 \xrightarrow[-NaHSO_4;\ -2H_2O]{+2H_2SO_4+NaNO_2} C_6H_2Br_3\overset{+}{N_2}H\overset{-}{SO_4} \xrightarrow[-N_2;\ -CH_3C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}};\ -H_2SO_4]{+C_2H_5OH} C_6H_3Br_3$$

Реактивы. Триброманилин 2 *г*, серная кислота (*d*—1,84), нитрит натрия 0,8 *г*, этиловый спирт абсолютный (см. стр. 62), бензол безводный (см. стр. 64), хлорид бария.

В круглодонной колбе емкостью 50 *мл* растворяют 2 *г* сухого триброманилина в смеси 15 *мл* абсолютного спирта и 5 *мл* безводного бензола. Прибавляют 1 *мл* концентрированной серной кислоты и нагревают реакционную смесь на водяной бане с обратным холодильником до тех пор, пока осадок не растворится. Затем в колбу прибавляют постепенно 0,8 *г* нитрита натрия. При этом происходит бурная реакция. Колбу осторожно нагревают на водяной бане в течение 30 *мин*. При охлаждении выделяется осадок трибромбензола и сульфата натрия. Осадок отсасывают и промывают водой на фильтре до отрицательной реакции фильтрата на ион SO_4^{2-} (проба с хлоридом бария). Промытый осадок отжимают стеклянной пробкой, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из спирта, к которому добавляют немного активированного угля. Выход трибромбензола 0,5 *г*.

симм-Трибромбензол — твердое вещество в воде нерастворим, растворим в горячем спирте, эфире. Молекулярная мас-

са 314,83; температура плавления 122 °С; температура кипения 271 °С:

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (стр. 76)

87. *м*-Нитрохлорбензол

$$m\text{-}NO_2C_6H_4NH_2 \xrightarrow[-NaCl;\,-2H_2O]{+2HCl\,+\,NaNO_2} m\text{-}NO_2C_6H_4\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} \xrightarrow[-N_2]{(CuCl)\ \text{нагр.}} m\text{-}NO_2C_6H_4Cl$$

Реактивы. м-Нитроанилин 13,8 *г*, соляная кислота (*d*—1,19), нитрит натрия 7,5 *г*, хлорид меди (I) — готовят непосредственно перед работой (см. стр. 234), гидроксид натрия (10-процентный раствор), бензол, хлорид кальция.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В стакане емкостью 300 *мл* растворяют при нагревании 13,8 *г* *м*-нитроанилина в смеси 40 *мл* концентрированной соляной кислоты и 25 *мл* воды. Раствор хорошо охлаждают в бане с ледяной водой и, поддерживая температуру около 1 °С, при перемешивании постепенно прибавляют предварительно охлажденный раствор 7,5 *г* нитрита натрия в 20 *мл* воды. Окончание реакции диазотирования устанавливают с помощью иодкрахмальной бумаги (подробнее см. в синтезе фенола стр. 164). Выделившийся осадок отфильтровывают. Фильтрат при перемешивании приливают к охлажденной суспензии хлорида меди (I), помещенной в колбу емкостью 500 *мл*. Реакционную смесь периодически перемешивают в течение 1 *ч*. Затем присоединяют к колбе обратный холодильник и нагревают на водяной бане при 40—50 °С до прекращения выделения азота. По охлаждении сливают жидкость с осадка *м*-нитрохлорбензола (декантацией) и обрабатывают его 50 *мл* бензола. Бензольный раствор промывают в делительной воронке водой, разбавленным раствором гидроксида натрия, снова водой и сушат хлоридом кальция. Отогнав бензол, остаток перегоняют в вакууме (рис. 35), собирая фракцию, кипящую при 124—125 °С (18 *мм рт. ст.*). Выход *м*-нитрохлорбензола 10 *г*.

м-Нитрохлорбензол — твердое вещество светло-желтого цвета, нерастворим в воде, растворяется в спирте, эфире, хлороформе, бензоле, в уксусной кислоте. Молекулярная масса 157,51; температура плавления 44,4 °С; температура кипения 124—125 °С (18 *мм рт. ст.*); d_4^{50} 1,343.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (стр. 76).

88. Хлорбензол

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[-NaCl,\,-2H_2O]{+2HCl+NaNO_2} C_6H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} \xrightarrow[-N_2]{(CuCl)\ нагр.} C_6H_5Cl$$

Реактивы. Анилин свежеперегнанный 9,1 *мл*, соляная кислота (d—1,19), нитрит натрия 7,5 *г*, хлорид меди (I) — готовят непосредственно перед работой (см. стр. 234), гидроксид натрия (5-процентный раствор), хлорид кальция.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В стакане емкостью 300 *мл* растворяют 9,1 *мл* анилина в растворе 25 *мл* концентрированной соляной кислоты и 25 *мл* воды. Охлаждают реакционную смесь в бане с ледяной водой. Постепенно, при помешивании вводят раствор 7,5 *г* нитрита натрия в 15 *мл* воды. Добавление нитрита натрия ведут с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5 °С. Окончание реакции диазотирования контролируют по иодкрахмальной бумаге (подробнее см. в синтезе фенола, стр. 164). Полученный раствор соли диазония приливают к охлажденной суспензии хлорида меди (I), помещенной в круглодонную колбу емкостью 500 *мл*. Дают реакционной смеси стоять 1 *ч* при периодическом перемешивании. Затем присоединяют к колбе обратный холодильник и нагревают на водяной бане при 40—50 °С до прекращения выделения азота. Хлорбензол отгоняют с водяным паром (рис. 33). Дистиллят переносят в делительную воронку, отделяют от водного слоя, промывают разбавленным раствором гидроксида натрия, затем водой. Сушат хлоридом кальция и перегоняют из небольшой колбы Вюрца. Собирают фракцию, кипящую при 127—131 °С. Выход хлорбензола 6 *г*.

Хлорбензол — жидкость, плохорастворим в воде, растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле. Молекулярная масса 112,56; температура кипения 132,1 °С; температура плавления —45,2 °С; d_4^{20} 1,107; n_D^{20} 1,5248.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (стр. 76).

89. *о*- и *п*-Хлортолуол

$$o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2 \xrightarrow[-NaCl,\,-2H_2O]{+2HCl+NaNO_2} o\text{-}CH_3C_6H_4\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} \xrightarrow[-N_2]{(CuCl)\ нагр.} o\text{-}CH_3C_6H_4Cl$$

Реактивы. *о*-Толуидин 10,7 *г*, соляная кислота (28-процентный раствор) (*d*—1,14), серная кислота (*d*—1,84), нитрит натрия 7 *г*, хлорид меди (I) — готовят непосредственно перед работой, хлорид кальция.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Получение *о*-хлортолуола. Хлорид меди (I) получают в количествах, указанных в приложении на стр. 234. Осадок промывают декантацией и растворяют в 50 *мл* 28-процентной соляной кислоты.

В стакане емкостью 300 *мл*, снабженном механической мешалкой, растворяют 10,7 *мл* *о*-толуидина в 45 *мл* 28-процентной соляной кислоты. Смесь охлаждают до 0 °С прибавлением 25 *г* толченого льда (солянокислый *о*-толуидин выпадает при этом в виде мелкого осадка). Затем включают мешалку и к холодной суспензии постепенно прибавляют раствор 7 *г* нитрита натрия в 20 *мл* воды. Диазотирование проводят при 0—5 °С, изредка добавляя лед, чтобы поддерживать нужную температуру в течение 15 *мин*. Конец реакции диазотирования контролируют по подкрахмальной бумаге (подробнее см. в синтезе фенола на стр. 164). Полученный раствор соли диазония быстро вливают при размешивании мешалкой в охлажденный раствор хлорида меди (I). Реакционную смесь перемешивают 2—3 *ч* при комнатной температуре. Затем ее переносят в круглодонную колбу емкостью 500 *мл* и нагревают на водяной бане при 60° С до прекращения выделения азота. Образовавшийся *о*-хлортолуол перегоняют с водяным паром (рис. 33). Дистиллят переносят в делительную воронку, отделяют от воды, промывают холодной концентрированной серной кислотой (для удаления крезола и азосоединений). Затем промывают водой, сушат хлоридом кальция и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 158—159 °С. Выход *о*-хлортолуола 6 *г*.

Получение *п*-хлортолуола. *п*-Хлортолуол получают точно таким же путем из *п*-толуидина. Выход его составляет 50% от теоретического.

о-Хлортолуол — жидкость, труднорастворим в воде, растворим в спирте, эфире, бензоле, хлороформе. Молекулярная масса 126,59; температура кипения 159 °С; d_4^{20} 1,0817; n_D^{20} 1,5238.

п-Хлортолуол — жидкость, труднорастворим в воде, растворим в спирте, эфире, бензоле, хлороформе. Температура кипения 162 °С; d_4^{20} 1,070.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (стр. 76).

90. *о*-Хлорбензойная кислота

$$o\text{-}HOOC{-}C_6H_4{-}NH_2 \xrightarrow[-NaCl;\ -2H_2O]{+2HCl+NaNO_2} o\text{-}HOOC{-}C_6H_4{-}\overset{+}{N}_2\overset{-}{Cl} \xrightarrow[-N_2]{(CuCl)\ \text{нагр.}} o\text{-}HOOC{-}C_6H_4{-}Cl$$

Реактивы. Антраниловая кислота 13,7 *г*, соляная кислота (*d*—1,19), нитрит натрия 8 *г*, карбонат натрия, хлорид меди (I) (приготовление см. стр. 234).

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В стакане емкостью 300 *мл*, снабженном механической мешалкой, размешивают 13,7 *г* антраниловой кислоты, 40 *мл* воды, 28 *мл* концентрированной соляной кислоты и 20 *г* льда. Затем при непрерывном перемешивании и наружном охлаждении льдом с солью постепенно прибавляют раствор 8 *г* нитрита натрия в 40 *мл* воды. Полученный прозрачный раствор соли диазония очень медленно добавляют к охлажденному раствору хлорида меди (I). Наблюдается выделение азота и образование *о*-хлорбензойной кислоты. По окончании выделения азота осадок отфильтровывают и промывают на фильтре холодной водой. Для очистки полученный продукт растворяют в разбавленном растворе соды и, добавляя 10-процентную соляную кислоту (до кислой реакции на лакмус), осаждают *о*-хлорбензойную кислоту, выделяющуюся в виде мелкокристаллического осадка. Выход *о*-хлорбензойной кислоты 10 *г*.

о-Хлорбензойная кислота — белое кристаллическое вещество, растворима в горячей воде, легкорастворима в спирте, эфире. Молекулярная масса 156,57; температура плавления 141—142 °С; возгоняется.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (стр. 76).

91. *п*-Бромтолуол

$$p\text{-}H_2N{-}C_6H_4{-}CH_3 \xrightarrow[-NaHSO_4;\ -2H_2O]{+2H_2SO_4+NaNO_2} p\text{-}\overset{+}{N}_2H\overset{-}{SO_4}{-}C_6H_4{-}CH_3 \xrightarrow[-N_2,\ -CuHSO_4]{(CuBr)\ \text{нагр}} p\text{-}Br{-}C_6H_4{-}CH_3$$

Реактивы. *п*-Толуидин 10,8 *г*, серная кислота (*d*—1,84), сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 6,5 *г*, медь 2 *г* (получение см. стр. 233), бромид натрия ($NaBr \cdot 2H_2O$) 25,5 *г*, нитрит натрия 7,5 *г*, гидроксид натрия (10-процентный раствор), хлорид кальция, мочевина сухая, сульфит натрия.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Приготовление бромида меди (I). В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* помещают 6,5 *г* сульфата меди, 2 *г* меди, 15,5 *г* бромида натрия, 1,7 *мл* концентрированной серной кислоты, 100 *мл* воды и нагревают в приборе с обратным холодильником на сетке до кипения. Нагревание проводят до тех пор, пока раствор не станет светло-желтым. Для ускорения восстановления в смесь добавляют раствор 2—2,5 *г* сульфита натрия в воде.

Приготовление раствора соли диазония. В стакане емкостью 300 *мл*, охлаждаемом ледяной водой, растворяют 10,7 *г* *п*-толуидина в 10,5 *мл* концентрированной серной кислоте и 100 *мл* воды. Раствор охлаждают ниже 20 °С, и по каплям, при перемешивании добавляют охлажденный раствор 7,5 *г* нитрита натрия в 15 *мл* воды. Окончание реакции диазотирования контролируют по иодкрахмальной бумаге (подробнее см. в синтезе фенола стр. 164). Раствор соли диазония оставляют на холоде 1 ч, затем удаляют избыток азотистой кислоты добавлением сухой мочевины до прекращения выделения газов.

Получение *п*-бромтолуола. Колбу, содержащую бромид меди (I), снабжают капельной воронкой, прямым холодильником и паропроводящей трубкой, доходящей до дна колбы (рис. 59). Затем раствор бромида меди (I) нагревают до кипения и через капельную воронку медленно приливают неболь-

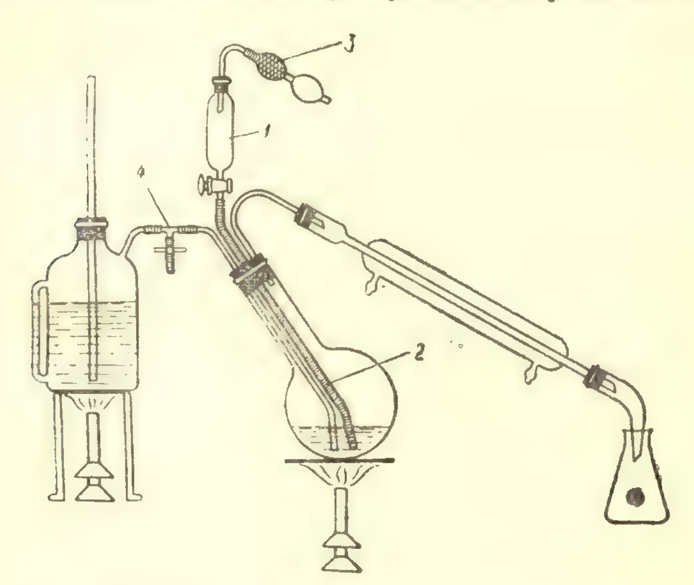


Рис. 59. Прибор для получения *п*-бромтолуола:

1 — капельная воронка для диазораствора; *2* — стеклянная трубка, вставленная для термоизоляции в каучуковую трубку; *3* — резиновая груша; *4* — стеклянный тройник для регулировки подачи пара

шими порциями раствор соли диазония (основная часть диазораствора во время перегонки должна находиться в охлаждаемом ледяной водой стакане). Одновременно через реакционную смесь пропускают водяной пар. Смесь *п*-бромтолуола и побочно образующегося *п*-крезола отгоняется с паром в виде окрашенного масла. Дистиллят подщелачивают разбавленным раствором гидроксида натрия. *п*-Бромтолуол отделяют от водного раствора, сушат хлоридом кальция и перегоняют в приборе с коротким воздушным холодильником, собирая фракцию, кипящую в пределах 183—185 °С.

Выход *п*-бромтолуола 8,5 *г*. Для получения бесцветного продукта необходимо перед перегонкой обработать *п*-бромтолуол концентрированной серной кислотой.

п-Бромтолуол — твердое вещество, нерастворим в воде, растворим в спирте, эфире. Молекулярная масса 171,04; температура плавления 28,5 °С; температура кипения 184—185 °С; d_4^{20} 1,390.

Качественная реакция. *Проба Бейльштейна* (стр. 76).

92. *п*-Динитробензол

$$\mathrm{NH_2C_6H_4NO_2} \xrightarrow[-\mathrm{NaHSO_4};\,-2\mathrm{H_2O}]{+2\mathrm{H_2SO_4}+\mathrm{NaNO_2}} \mathrm{\overset{+}{N}_2H\overset{-}{S}O_4C_6H_4NO_2} \xrightarrow[-\mathrm{N_2};\,-\mathrm{NaHSO_4}]{+\mathrm{NaNO_2(Cu, HNO_3)}} \mathrm{NO_2C_6H_4NO_2}$$

Реактивы. *п*-Нитроанилин 3,5 *г*, нитрит натрия 11,5 *г*, медь (получение см. стр. 233) 7 *г*, серная кислота (*d* — 1,84), азотная кислота (63-процентный раствор).

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В стакане емкостью 300 *мл* растворяют 11,5 *г* нитрита натрия в 30 *мл* воды. Добавляют 7 *г* порошкообразной меди и нагревают смесь при перемешивании до 60 °С на водяной бане. Затем небольшими порциями, при энергичном перемешивании мешалкой приливают раствор 3,5 *г* *п*-нитроанилина в разбавленной серной кислоте (30 *мл* воды и 6 *мл* концентрированной серной кислоты). *п*-Нитроанилин должен полностью раствориться в кислоте. При добавлении каждой порции раствора *п*-нитроанилина реакционная смесь вспенивается. Раствор *п*-нитроанилина добавляют в течение 2,5—3 *ч*, поддерживая температуру 60—70 °С. Затем, продолжая перемешивать, реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры; подкисляют азотной кислотой до начала выделения газов и перегоняют с водяным паром (рис. 33), собирая 1,5—2 *л* дистиллята. По охлаждении из дистиллята выпадают кристаллы

п-динитробензола, которые отсасывают на воронке Бюхнера. Выход *п*-динитробензола 2—2,5 *г.*

п-Динитробензол — кристаллическое вещество, труднорастворим в горячей воде, растворим в бензоле, при нагревании — в спирте, эфире. Молекулярная масса 168,11; температура плавления 173—174 °С; d_4^{18} 1,625.

РЕАКЦИИ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ БЕЗ ВЫДЕЛЕНИЯ АЗОТА (СИНТЕЗ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ)

93. β-Нафтолоранж

$$NaO_3S-C_6H_4-NH_2 \xrightarrow[-2NaCl;\ -2H_2O]{+2HCl+NaNO_2} {}^{-}O_3S-C_6H_4-\overset{+}{N}\equiv N \xrightarrow[-H_2O]{+\beta\text{-}C_{10}H_7OH,\ +NaOH} NaO_3S-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6OH$$

Реактивы. Сульфаниловая кислота 2,5 *г*, нитрит натрия 1 *г*, β-нафтол 1,8 *г*, гидроксид натрия 2 н. раствор, соляная кислота 2 н. раствор, хлорид натрия.

Диазотирование сульфаниловой кислоты проводят следующим образом: в стакане емкостью 100 *мл* растворяют при легком нагревании 2,5 *г* кристаллической сульфаниловой кислоты в 6,5 *мл* 2 н. раствора гидроксида натрия. После растворения всей кислоты жидкость должна иметь щелочную реакцию (по лакмусу). К полученному раствору прибавляют 1 *г* нитрита натрия в 12 *мл* воды, охлаждают до 10 °С и приливают его при перемешивании в стакан, содержащий 13 *мл* 2 н. раствора соляной кислоты. Реакционную смесь охлаждают ледяной водой. Через несколько минут выделяется белый порошкообразный осадок соли диазония *п*-диазобензолсульфокислоты. Полученный продукт не отделяют, а используют в виде взвеси. Он более устойчив, чем другие соли диазония, и может храниться несколько часов.

Затем при комнатной температуре полученную взвесь *п*-диазобензолсульфокислоты приливают при помешивании к щелочному раствору β-нафтола (1,8 *г* β-нафтола в 22,5 *мл* 2 н. раствора гидроксида натрия). Перемешивание продолжают в течение 30 *мин.* Для уменьшения растворимости красите-

ля прибавляют 12,5 *г* хлорида натрия и оставляют стоять в ледяной воде 1 *ч*, время от времени перемешивая смесь. Выпавший краситель отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды, отжимают на воронке стеклянной пробкой и сушат на воздухе. Выход β-нафтолоранжа около 4 *г*.

β-Нафтолоранж (кислотный оранжевый, оранж II) — кристаллическое вещество ярко-оранжевого цвета, хорошо растворим в воде. Молекулярная масса 350,34.

94. *п*-Нитроанилиновый красный

$$O_2N-C_6H_4-NH_2 \xrightarrow[-NaCl;\ -2H_2O]{+2HCl\ +\ NaNO_2} O_2N-C_6H_4-\overset{+}{N}\equiv N\overset{-}{Cl} \xrightarrow[-2H_2O;\ -NaCl]{\beta\text{-}C_{10}H_7OH\ +2NaOH} O_2N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6ONa$$

Реактивы. *п*-Нитроанилин 0,5 *г*, соляная кислота (20-процентный раствор), нитрит натрия 0,3 *г*, β-нафтол 0,5 *г*, гидроксид натрия (30-процентный раствор), ацетат натрия 1 *г*, хлорид натрия.

0,5 *г* *п*-нитроанилина растворяют в небольшом стакане в смеси 5 *мл* горячей воды и 1 *мл* 20-процентной соляной кислоты. По охлаждении раствора до 0—5 °С прибавляют еще такое же количество соляной кислоты и, если выпадает осадок, воды. Полученный раствор помещают в баню с ледяной водой и диазотируют, прибавляя по каплям при перемешивании раствор 0,3 *г* нитрита натрия в 4 *мл* воды. По окончании диазотирования (проба на иодкрахмальную бумагу, см. стр. 164) раствор оставляют стоять на холоде в течение 1 *ч*. За это время растворяют в другом стакане 0,5 *г* β-нафтола в 2 *мл* 30-процентного раствора гидроксида натрия, добавляя туда горячую воду до исчезновения осадка.

По истечении 1 *ч* в диазораствор добавляют 1 *г* ацетата натрия в 4 *мл* воды, и в случае надобности фильтруют оба раствора. Далее раствор β-нафтола небольшими порциями при перемешивании приливают в диазораствор и добавляют 1 *г* хлорида натрия. Выпавший краситель отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре несколько раз раствором хлорида натрия и сушат на воздухе. Выход красителя 1 *г*.

95. Красный прочный

$$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{Na}) \xrightarrow[-\text{NaCl}-2\text{H}_2\text{O}]{+2\text{HCl}+\text{NaNO}_2} \text{C}_{10}\text{H}_6(\overset{+}{\text{N}}{\equiv}\text{N}\overset{-}{\text{Cl}})(\text{SO}_3\text{Na}) \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}]{+\ \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH}\ +\ \text{NaOH}} \text{NaO}_3\text{S}\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{-N{=}N-C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$$

Реактивы. Нафтионат натрия 5,6 *г*, нитрит натрия 1,7 *г*, β-нафтол 3,8 *г*, серная кислота (*d*—1,84), гидроксид натрия 2,6 *г*, хлорид натрия.

В конической колбе емкостью 200 *мл* растворяют 5,6 *г* нафтионата натрия и 1,7 *г* нитрита натрия в 75 *мл* воды. Реакционную смесь охлаждают в бане с ледяной водой до 0 °С, и при перемешивании мешалкой медленно добавляют разбавленный раствор серной кислоты (3 *мл* концентрированной серной кислоты и 25 *мл* воды). Диазосоединение выделяется в виде светло-желтых кристаллов. Для проведения реакции диазотирования требуется несколько часов (при постоянном охлаждении до 0 °С). Окончание реакции контролируется пробой по иодкрахмальной бумаге (стр. 164).

Реакционную массу по окончании диазотирования приливают при размешивании к находящемуся в химическом стакане и охлажденному до 0 °С щелочному раствору β-нафтола (3,8 *г* β-нафтола и 2,6 *г* гидроксида натрия в 100 *мл* воды). Через 2 *ч* к загустевшей массе темно-красного цвета добавляют равный объем воды, подогревают до растворения и фильтруют. При медленном охлаждении из фильтрата выделяется кристаллический осадок красителя. Его отсасывают и сушат при 30—40 °С. Выход красного прочного 1 *г*.

96. Фенилазосалициловая кислота (4-окси-3-карбоксиазобензол)

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \xrightarrow[-\text{NaCl};-2\text{H}_2\text{O}]{+2\text{HCl}+\text{NaNO}_2} \text{C}_6\text{H}_5\overset{+}{\text{N}}_2\overset{-}{\text{Cl}} \xrightarrow[-3\text{H}_2\text{O};-\text{NaCl}]{+\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{OH})\ +\ 3\text{NaOH}} \text{C}_6\text{H}_5\text{-N{=}N-C}_6\text{H}_3(\text{COONa})(\text{ONa})$$

Реактивы. Анилин 9,1 *мл*, соляная кислота (*d*—1,19), нитрит натрия 7 *г*, салициловая кислота 13,8 *г*, гидроксид натрия (36-процентный раствор), карбонат натрия.

В стакане емкостью 200 *мл*, снабженном мешалкой, растворяют 9,1 *мл* анилина в 22,5 *мл* концентрированной соляной кислоты и 22,5 *мл* воды. Раствор охлаждают в бане с ледяной водой до 0 °С. При перемешивании медленно приливают к нему охлажденный раствор 7 *г* нитрита натрия в 20 *мл* воды. Окончание реакции диазотирования контролируют по иодкрахмальной бумаге (стр. 164). Через 10 *мин* после окончания диазотирования избыток соляной кислоты удаляют осторожным внесением 2 *г* карбоната натрия, после чего раствор должен давать слабокислую реакцию на конго. Полученный раствор диазосоединения при перемешивании постепенно приливают к охлажденному до 0 °С раствору 13,8 *г* салициловой кислоты в 16,5 *мл* 36-процентного раствора гидроксида натрия и 35 *мл* воды, к которому добавлен 1 *г* карбоната натрия. Через 2 *ч* выпавший краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера. Выход его 12—13 *г*.

97. Гелиантин

$$NaO_3S-C_6H_4-NH_2 \xrightarrow[-2NaCl,\ -2H_2O]{+2HCl+NaNO_2} {}^{-}O_3S-C_6H_4-\overset{+}{N}\equiv N \xrightarrow[-H_2O]{C_6H_5N(CH_3)_2\ +\ NaOH}$$

$$\longrightarrow NaO_3S-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

Реактивы. Сульфаниловая кислота 2,5 *г*, диметиланилин свежеперегнанный 1,5 *мл*, нитрит натрия 1 *г*, гидроксид натрия 2 н. раствор, соляная кислота 2 н. раствор.

Диазотирование сульфаниловой кислоты проводят так же, как при получении β-нафтолоранжа (стр. 177).

В маленьком стакане растворяют 1,5 *мл* диметиланилина в 6,5 *мл* 2 н. раствора соляной кислоты (диметиланилин должен полностью раствориться — показателем служит исчезновение маслянистого слоя над раствором). Полученный раствор охлаждают ледяной водой и при перемешивании приливают к взвеси *п*-диазобензолсульфокислоты, находящейся в стакане емкостью 200 *мл*. Через 5—10 *мин* образуется густая паста устойчивой к кислоте модификации красителя красного цвета. Для получения натриевой соли красителя к пасте добавляют 2 н. раствор гидроксида натрия до щелочной реакции, хорошо перемешивают и нагревают до кипения. При этом основная часть красителя переходит в раствор. Смесь охлаждают в ледяной воде. Через некоторое время выделяются оранжево-коричневые листочки натриевой соли красителя. Через 1,5—2 *ч*

осадок отсасывают и сушат при 30—40 °С. Выход гелиантина 4,5 *г*. Продукт можно перекристаллизовать из небольшого количества воды.

Гелиантин (метиловый оранжевый, натриевая соль 4-диметиламиноазобензол-4-сульфокислоты) — кристаллическое вещество оранжевого цвета (допускается коричневатый оттенок), легкорастворим в горячей воде, нерастворим в спирте. Молекулярная масса 327,34.

Гелиантин является одним из общеупотребляемых кислотно-щелочных цветных индикаторов. В щелочной среде гелиантин имеет желтый цвет, в нейтральной — оранжевый, а в кислой — красный цвет. Интервал перехода окраски при pH от 3,0 до 4,4 (от красной к оранжево-желтой).

98. Конго красный

$$H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2 \xrightarrow[-2NaCl;\ -4H_2O]{+2NaNO_2+4HCl} \overset{-}{Cl}\ N\equiv\overset{+}{N}-C_6H_4-C_6H_4-\overset{+}{N}\equiv N\ \overset{-}{Cl} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[-2HCl]{+2\ \text{(1-}NH_2\text{-4-}SO_3Na\text{-нафталин)}} NaO_3S(H_2N)C_{10}H_5-N=N-C_6H_4-C_6H_4-N=N-C_{10}H_5(NH_2)SO_3Na$$

Реактивы. Бензидин 0,46 *г*, нафтионовокислый натрий 1,6 *г*, нитрит натрия 0,36 *г*, соляная кислота (*d*—1,19), ацетат натрия, хлорид натрия (20-процентный раствор), карбонат натрия 2 н. раствор.

0,46 *г* бензидина растворяют в небольшом стакане при нагревании (до 70—80 °С) в 1,2 *мл* концентрированной соляной кислоты, разбавленной 10 *мл* воды. Прибавив еще 15 *мл* воды, прозрачный раствор охлаждают до 2—3 °С. (Если раствор не прозрачен, его быстро фильтруют, после чего вновь охлаждают.) Затем раствор диазотируют при перемешивании (в течение 1 *мин*) раствором 0,36 *г* нитрита натрия в 2 *мл* воды. Окончание реакции диазотирования проверяют по иодкрахмальной бумаге (стр. 164). После 5 *мин* стояния полученный диазораствор постепенно прибавляют при перемешивании к предварительно охлажденному раствору 1,6 *г* нафтионовокислого натрия и 2 *г* кристаллического ацетата натрия в 25 *мл* воды. Когда проба жидкости при нагревании с 10-процентным раствором соляной кислоты не будет больше выделять пузырь-

ков азота, сине-черный осадок красителя обрабатывают при нагревании 2 н. раствором карбоната натрия. Красный раствор натриевой соли красителя фильтруют и прибавляют к фильтрату небольшое количество хлорида натрия. Выпавший осадок отсасывают и промывают на фильтре 20-процентным раствором хлорида натрия. Выход натриевой соли красителя 1,7 *г*. Нагреванием с 10-процентной соляной кислотой можно осадить кислоту синего цвета.

Конго красный (динатриевая соль дифенилбисазонафтионовой кислоты) — порошок красновато-коричневого цвета, нерастворимый в органических растворителях, труднорастворимый в холодной и легко в горячей воде с образованием раствора красного цвета. Молекулярная масса 696,67. Используется как кислотно-щелочной индикатор. Интервал перехода окраски при pH от 3,0 до 5,2 (от сине-фиолетовой к красной).

99. Метиловый красный

$$o\text{-}H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}COOH \xrightarrow[-NaCl;\ -2H_2O]{+2HCl\ +\ NaNO_2} o\text{-}\overset{+}{N_2}Cl^{-}\text{-}C_6H_4\text{-}COOH \xrightarrow[-HCl]{+\ C_6H_5N(CH_3)_2}$$

$$\longrightarrow o\text{-}HOOC\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2$$

Реактивы. Антраниловая кислота 4 *г*, диметиланилин 3,2 *мл*, нитрит натрия 2 *г*, соляная кислота (8-процентный раствор), гидроксид натрия (8-процентный раствор), хлорид натрия.

4 *г* антраниловой кислоты растворяют в стакане в 12,5 *мл* 8-процентного раствора гидроксида натрия и прибавляют раствор 2 *г* нитрита натрия в 25 *мл* воды. Охладив полученный раствор в бане с ледяной водой до 0 °С, его постепенно приливают к 12,5 *мл* 8-процентного раствора соляной кислоты, находящегося в другом стакане. Диазораствор размешивают 10—15 *мин* и вносят при перемешивании в охлажденный до 0—5 °С раствор 3,2 *мл* диметиланилина в 25 *мл* 4-процентной соляной кислоты. Через 1 *ч* к реакционной смеси добавляют 8-процентный раствор гидроксида натрия до щелочной реакции. Обычно при этом начинает выделяться осадок натриевой соли красителя (если этого не наблюдается, то ее высаливают, прибавляя хлорид натрия). Через 3—4 *ч* осадок отсасывают и сушат при 40 °С. Выход натриевой соли красителя 4,5 *г*.

Метиловый красный (*n*-диметиламиноазобензол-*о*-карбоновая кислота) — кристаллическое вещество красно-фиолетового

цвета или красно-бурый порошок, труднорастворим в воде, легко в кипящем спирте. Молекулярная масса 291,28. Используется как кислотно-щелочной цветной индикатор. Интервал перехода окраски при pH от 4,2 до 6,2 (от красной к желтой).

100. Диазоаминобензол

$$C_6H_5-NH_2 \xrightarrow[-NaCl,\ -2H_2O]{+2HCl\ +NaNO_2} C_6H_5-\overset{+}{N}_2\overset{-}{Cl} \xrightarrow[-HCl]{C_6H_5NH_2} C_6H_5-N{=}N-NH-C_6H_5$$

Реактивы. Анилин 4,6 *мл*, нитрит натрия 1,75 *г*, соляная кислота (*d*—1,19), ацетат натрия 12,5 *г*, этиловый спирт.

В стакане емкостью 200 *мл* растворяют 4,6 *мл* анилина в 5 *мл* концентрированной соляной кислоты и 25 *мл* воды. В раствор, охлаждаемый ледяной водой, добавляют 25 *г* льда и постепенно, при перемешивании приливают раствор 1,75 *г* нитрита натрия в небольшом количестве воды. Температура реакционной смеси не должна подниматься выше 5 °C. Окончание реакции диазотирования проверяют по иодкрахмальной бумаге (стр. 164). Реакционную смесь оставляют на 15 *мин* (при охлаждении) и затем добавляют к ней 12,5 *г* ацетата натрия в 50 *мл* воды. Выпавший осадок диазоаминобензола отсасывают, промывают водой, отжимают и перекристаллизовывают из петролейного эфира. Выход диазоаминобензола 6,5 *г*.

Диазоаминобензол — кристаллическое вещество оранжевого цвета, в воде нерастворим, растворяется в горячем спирте, эфире, бензоле. Молекулярная масса 197,24; температура плавления 98 °C.

101. *п*-Аминоазобензол

$$C_6H_5-N{=}N-NH-C_6H_5 \xrightarrow{H^+} C_6H_5-N{=}N-C_6H_4-NH_2$$

Реактивы. Диазоаминобензол 2 *г*, анилин свежеперегнанный 4,9 *мл*, солянокислый анилин 1 *г* (получение приведено на стр. 233), соляная кислота (*d*—1,19), аммиак (25-процентный раствор), спирт этиловый, диэтиловый эфир.

Получение солянокислого *п*-аминоазобензола. В небольшой колбочке смешивают 4,9 *мл* свежеперегнанного анилина и 1 *г* сухого растертого в порошок солянокислого анилина. Затем добавляют 2 *г* сухого диазоаминобензола и нагревают смесь на водяной бане при постоянном перемешивании 30 *мин* (при 30 °C, термометр в бане) и еще 30 *мин* при 45 °C. После окон-

чания реакции анилин извлекают 24 *мл* 10-процентной соляной кислотой (6 *мл* концентрированной соляной кислоты в 18 *мл* воды). Оставшийся в осадке солянокислый *п*-аминоазобензол отсасывают и перекристаллизовывают из стократного количества горячей воды, к которой добавлено немного соляной кислоты. Выход *п*-аминоазобензола 2 *г*.

Получение свободного *п*-аминоазобензола. 1 *г* солянокислого *п*-аминоазобензола растворяют при нагревании в 10 *мл* этилового спирта и по каплям прибавляют концентрированный раствор аммиака до тех пор, пока раствор не станет оранжевым. При охлаждении выпадают оранжевые кристаллы *п*-аминоазобензола.

п-Аминоазобензол — кристаллическое вещество оранжевого цвета, в воде нерастворим, растворяется в эфире, бензоле, хлороформе, горячем спирте. Молекулярная масса 197,24; температура плавления 127 °С.

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Реакции окисления и восстановления представлены в табл. 14 на стр. 185—186.

102. Ацетон

$$3CH_3-\underset{\substack{|\\OH}}{CH}-CH_3+Na_2Cr_2O_7+4H_2SO_4\rightarrow$$

$$\rightarrow 3CH_3-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-CH_3+Na_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+7H_2O$$

Реактивы. Изопропиловый спирт 20 *мл*, бихромат натрия 22 *г*, серная кислота (*d*—1,84).

В круглодонную колбу емкостью 200 *мл*, снабженную двурогим форштоссом с обратным холодильником и капельной воронкой (рис. 16), наливают 20 *мл* изопропилового спирта. Затем в небольшом стакане растворяют 22 *г* бихромата натрия в 60 *мл* воды и осторожно приливают 18 *мл* концентрированной серной кислоты. Полученный раствор хромовой смеси помещают в капельную воронку и осторожно, небольшими порциями (по 1—2 *мл*) вливают в колбу. При прибавлении первой же порции начинается бурная реакция и содержимое колбы закипает. Прежде чем прибавлять следующую порцию, надо подождать, чтобы реакция несколько замедлилась. Когда вся хромовая смесь будет прибавлена, колбу нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 *мин*. Затем реакционную смесь охлаждают, обратный холодильник заменяют нисходящим и отгоняют ацетон на водяной бане (рис. 29) в предва-

Таблица 14

№ синтеза	Название вещества	Выход продукта (в г)	Продолжительность синтеза (в ч)	Экспериментальные приемы
	Реакции окисления			
	Окисление вторичных спиртов в кетоны			
102	Ацетон	17	4	Перегонка
103	Циклогексанон	10	18	Мешалка, экстракция диэтиловым эфиром, перегонка
104	Бензофенон	9	6	Мешалка, экстракция бензолом, перегонка
105	Дибензоил	4,2	6	Перекристаллизация из этанола
	Окисление альдегидов			
106	Сахарная кислота (кислая калиевая соль)	2	12	Перекристаллизация из воды
107	Пирослизевая кислота	8	8	Мешалка. Работа с бромом
	Окисление ароматических ядер в хиноны			
108	*n*-Бензохинон (из гидрохинона)	9,5	4	
109	Толухинон	10	18	Перегонка с водяным паром, экстракция диэтиловым эфиром
110	Антрахинон	1	5	Перекристаллизация из ледяной уксусной кислоты
	Окисление боковых цепей в ароматических соединениях до карбоксильной группы			
111	Бензойная кислота (из толуола)	1	12	
112	*n*-Нитробензойная кислота	9	8	Мешалка, перекристаллизация из этанола
113	*n*-Толуиловая кислота	5	4	Работа с бромом
	Деструктивное окисление			
114	Адипиновая кислота (окисление циклогексанола азотной кислотой)	7	2	Перекристаллизация из воды
115	Азелаиновая кислота (окисление рициноловой кислоты)	4	7	Перекристаллизация из воды

№ синтеза	Наименование веществ	Выход продукта (в *г*)	Продолжительность синтеза (в *ч*)	Экспериментальные приемы
	Реакции восстановления			
	Восстановление карбонильных соединений до спиртов			
116	2-Бутанол	6	4	Работа с металлическим натрием, экстракция диэтиловым эфиром, перегонка
117	Бензгидрол	9	8	Мешалка, перекристаллизация из этанола
118	Гидробензоин	4	6	Мешалка, перекристаллизация из бензола
	Окислительно-восстановительное диспропорционирование ароматических альдегидов — реакция Канниццаро			
119	Бензиловый спирт и бензойная кислота из бензальдегида	4 и 5	12	Экстракция диэтиловым эфиром, перегонка, перекристаллизация из воды
120	Фурфуриловый спирт и пирослизевая кислота	по 8	8	Работа с углекислым газом, экстракция диэтиловым эфиром, перегонка
121	Бензиловый спирт	7,5	14	Мешалка, перегонка
	Восстановление нитрогруппы в ароматических нитросоединениях			
122	Азоксибензол	5	6	Работа с металлическим натрием, перегонка с водяным паром, перекристаллизация из метанола
123	Анилин (восстановление нитробензола: а) железом, б) оловом)	9 и 12	10	Перегонка с водяным паром, экстракция диэтиловым эфиром, перегонка
124	*о*-Аминофенол	9	6	Работа с углекислым газом
125	*м*-Нитроанилин	5	10	Перекристаллизация из воды
126	α-Нафтиламин	8	4	
	Восстановление солей диазония			
127	Фенилгидразин (восстановление хлоридом олова (II) соли диазония)	9	6	Экстракция диэтиловым эфиром, перегонка в вакууме

рительно взвешенную колбочку, собирая фракцию, кипящую в пределах 55—58 °С. Выход ацетона около 10 *г*.

Ацетон (диметилкетон, 2-пропанон) — бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом, с водой смешивается во всех отношениях. Молекулярная масса 58,08; температура кипения 56,24 °С; d_4^{20} 0,7908; n_D^{20} 1,3590; температура плавления —95,35 °С.

Качественные реакции. 1. *Обнаружение карбонильной группы.* В пробирку наливают 1 *мл* солянокислого раствора 2,4-динитрофенилгидразина[1] и добавляют 1—2 капли ацетона. Наблюдают выделение желтого осадка 2,4-динитрофенилгидразона ацетона.

2. *Иодоформная проба.* В пробирке к 2 *мл* воды добавляют 2 капли ацетона, встряхивают, прибавляют 1 *мл* раствора иода и затем несколько капель раствора щелочи до исчезновения окраски. Сразу без нагревания образуется желтый осадок иодоформа с характерным запахом. Реакция очень чувствительна и позволяет обнаружить содержание ацетона в воде до 0,04%.

103. Циклогексанон

$$3\ C_6H_{10}(H)(OH) + Na_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 3\ C_6H_{10}{=}O + Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

Реактивы. Циклогексанол 12,5 *г*, бихромат натрия 11,5 *г*, серная кислота (*d*—1,84) 10,3 *мл*, диэтиловый эфир, карбонат калия безводный, сульфат натрия.

При работе необходимо соблюдать осторожность! Циклогексанол огнеопасен!

В трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником (рис. 48), помещают 12,5 *г* циклогексанола и 15 *мл* диэтилового эфира. Содержимое колбы охлаждают до 10—12 °С (термометр вставляют в реакционную смесь время от времени вместо капельной воронки). Одновременно приготовляют окислительную смесь из 11,5 *г* бихромата натрия, 10,3 *мл* концентрированной серной кислоты и 125 *мл* воды. Смесь охлаждают до 4 °С и прибавляют из капельной воронки постепенно, при перемешивании к раствору циклогексанола. Причем температура реакционной смеси не должна подниматься выше 5 °С. Реакционную колбу оставляют на ночь. Затем смесь перемешивают в течение 3 *ч* при комнатной температуре и переносят в делительную воронку. Нижний (водный) слой отделяют и экстрагируют эфиром 2—3 раза порциями по 25 *мл*. Объединенные

[1] Приготовление 2,4-динитрофенилгидразина см. стр. 235.

эфирные вытяжки встряхивают с безводным карбонатом калия, отделяют от него и сушат сульфатом натрия. Циклогексанон после отгонки эфира (рис. 29) перегоняют. Выход циклогексанона 10 *г*.

Циклогексанон — бесцветная жидкость, малорастворим в воде (1,5 *г* в 100 *г* воды при 10 °С), растворим в этаноле, эфире. Молекулярная масса 98,14; температура кипения 155 °С; 47 °С (15 *мм рт. ст.*); d_4^{20} 0,9478; n_D^{20} 1,4507; температура плавления —45 °С.

Качественная реакция. См. стр. 187, работу «Ацетон», качественная реакция I.

104. Бензофенон

$$3\,C_6H_5{-}CH(OH){-}C_6H_5 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 3\,C_6H_5{-}C(=O){-}C_6H_5 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

Реактивы. Бензгидрол 10 *г*, бихромат калия 12 *г*, серная кислота (d—1,84), бензол, карбонат калия безводный.

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 200 *мл*, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром (рис. 48) наливают хромовую смесь, приготовленную из 12 *г* бихромата калия, 6 *мл* концентрированной серной кислоты в 60 *мл* воды, и нагревают на водяной бане до 60 °С. Освободив отверстие колбы от термометра, прибавляют при перемешивании небольшими порциями 10 *г* бензгидрола. Затем реакционную смесь перемешивают в течение 1 *ч* при температуре 50—60 °С. Из охлажденной смеси бензофенон экстрагируют 60 *мл* бензола в делительной воронке. Бензольную вытяжку сушат безводным карбонатом калия, фильтруют и медленно отгоняют бензол на кипящей водяной бане. Оставшийся в колбе бензофенон перегоняют без холодильника из колбы Вюрца с широкой отводной трубкой в предварительно взвешенную фарфоровую чашечку.

Для получения чистого бензофенона его перекристаллизовывают из лигроина (темп. кип. лигроина 60—90 °С). Для этого в приемник к бензофенону приливают лигроин (1,5 *мл* на 1 *г*) и нагревают на кипящей водяной бане. Затем раствор охлаждают на ледяной бане до появления мути и начала выделения масла. Охлаждение прекращают и в раствор вносят затравку. После начала кристаллизации раствор перемешивают и вновь охлаждают на ледяной бане. Выделившиеся кристаллы отсасывают и отмывают от примесей, окрашенных в желтый цвет, 30—40 *мл* лигроина, охлажденного льдом. При

медленном охлаждении раствора без применения затравки выделяются крупные кристаллы бензофенона. Температура плавления бензофенона 48 °С. Выход 9 *г*.

Бензофенон (дифенилкетон) — белое блестящее кристаллическое в виде призм вещество, со своеобразным запахом, нерастворим в воде, растворим в хлороформе; температура кипения 305 °С; температура плавления 48 °С; d_{50}^{50} 1,0976; n_D^{15} 1,5975. Молекулярная масса 182,2. При перегонке обычно получают лабильную форму бензофенона, которая в момент перегонки представляет собой жидкость. При трении о стенки или внесении кристаллов стабильной формы жидкость быстро затвердевает.

Качественная реакция. Несколько кристалликов бензофенона суспензируют в спирте и нагревают смесь до кипения. Затем в охлажденную смесь вносят осторожно примерно 0,05 *г* металлического натрия и слегка подогревают. Образующийся из бензофенона бензогидрол окрашивает раствор в темно-синий цвет.

105. Дибензоил (бензил)

$$C_6H_5-\underset{OH}{CH}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 + 2HNO_3 \rightarrow C_6H_5-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Реактивы. Бензоин 4,5 *г*, азотная кислота (*d* — 1,40[1]), уксусная кислота, этиловый спирт.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонной колбе емкостью 100 *мл* с обратным холодильником смешивают 20 *мл* уксусной кислоты с 10 *мл* концентрированной азотной кислоты (*d*—1,40). К смеси добавляют 4,5 *г* бензоина и кипятят 2 *ч* на водяной бане. В процессе окисления бензоина происходит выделение оксидов азота. Когда реакция окисления закончится, реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выливают ее при перемешивании в стакан с 75 *мл* воды и помещают последний в ледяную баню. Выпавшие бледно-желтые кристаллы дибензоила отсасывают и перекристаллизовывают из спирта. Выход дибензоила 4,2 *г*.

Дибензоил (бензил) — кристаллическое вещество бледно-желтого цвета, кристаллизуется из этилового спирта в виде ромбических игл, температура кипения 348 °С; 188 °С (12 *мм рт. ст.*), температура плавления 95 °С; растворим в спирте, сероуглероде, нерастворим в воде. Молекулярная масса 210,24.

---

[1] Кислоту с плотностью 1,4 готовят, смешивая концентрированную азотную кислоту (*d*—1,32) с дымящей. Количество компонентов определяют по правилу «креста».

Качественная реакция. Несколько крупинок бензила растворяют в пробирке или суспензируют с тремя каплями концентрированной серной кислоты и добавляют две капли 0,3-процентного раствора тиофена в бензоле. В результате реакции конденсации появляется сразу же или примерно через 15 *мин* характерное фиолетовое окрашивание (проба на индофенин).

106. Сахарная кислота

$$
\begin{array}{c} CHO \\ H-C-OH \\ HO-C-H \\ H-C-OH \\ H-C-OH \\ CH_2OH \end{array}
+ 2HNO_3 \longrightarrow
\begin{array}{c} COOH \\ H-C-OH \\ HO-C-H \\ H-C-OH \\ H-C-OH \\ COOH \end{array}
+ 2NO + 2H_2O
$$

Реактивы. Глюкоза 5,4 *г*, азотная кислота (*d*—1,15), карбонат калия, уксусная кислота, активированный уголь.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В фарфоровой чашке смешивают 5,4 *г* глюкозы с 32 *мл* раствора 25-процентной азотной кислоты и нагревают на слабо кипящей водяной бане, непрерывно помешивая жидкость стеклянной палочкой. Нагревание ведут до тех пор, пока из жидкости, упаренной до консистенции сиропа, не перестанут выделяться оксиды азота, которые окрасят ее в желтый цвет. В полученную реакционную массу добавляют 8 *мл* воды и, нагревая на водяной бане, постепенно нейтрализуют ее порошком карбоната калия до щелочной реакции по лакмусу. Таким образом получают хорошо растворимую среднюю калиевую соль сахарной кислоты. К охлажденному раствору при помешивании стеклянной палочкой прибавляют по каплям ледяную уксусную кислоту до тех пор, пока раствор не начнет пахнуть уксусной кислотой. Смесь оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы кислой калиевой соли сахарной кислоты отсасывают на воронке Бюхнера и промывают их несколькими каплями ледяной воды. Затем растворяют эту соль в возможно малом количестве горячей воды, добавляют в охлажденный раствор активированный уголь и кипятят смесь несколько минут. Горячую смесь отсасывают, из фильтрата по охлаждении выпадают бесцветные кристаллы кислого сахарнокислого калия. Их отсасывают и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход соли сахарной кислоты около 2 *г*.

Сахарная кислота — кристаллизуется из спирта в виде бесцветных игл, растворима в воде, спирте, нерастворима в эфи-

ре. Температура плавления 125—126 °С (разлагается). Молекулярная масса 210,15.

Качественная реакция. *Обнаружение кислотных свойств.* В пробирке несколько кристалликов полученного продукта смешивают с небольшим количеством хлорида натрия. Пробирку вносят в глицериновую баню, нагретую до 150 °С, и накрывают отверстие пробирки кружком влажной лакмусовой бумаги. Температуру бани повышают до 160 °С. Примерно через 2—3 *мин* цвет лакмусовой бумаги изменяется (за счет выделения хлороводорода).

107. Пирослизевая кислота

$$C_4H_3O{-}CHO + Br_2 + NaOH \longrightarrow C_4H_3O{-}COOH + NaBr + HBr$$

Реактивы. Фурфурол 8,4 *мл*, бром 5,6 *мл*, гидроксид натрия 15 *г*, соляная кислота (*d*—1,84).

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В трехгорлой колбе емкостью 200 *мл*, снабженной мешалкой, капельной воронкой и термометром [1] (рис. 48), растворяют 15 *г* твердого гидроксида натрия в 50 *мл* воды. Раствор охлаждают до 0 °С смесью льда и соли и добавляют по каплям 5,6 *мл* брома при перемешивании. Температура реакционной смеси не должна превышать 5 °С. К полученному раствору гипобромита в течение часа при перемешивании добавляют по каплям 8,4 *мл* фурфурола из капельной воронки, поддерживая температуру ниже 5 °С. Продолжают перемешивание реакционной массы еще 2 *ч* при той же температуре. Затем реакционную массу охлаждают до 0 °С и осторожно подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции по конго. Выпавший осадок отсасывают, промывают холодной водой, подкисленной соляной кислотой и сушат сначала на воздухе, потом в эксикаторе. Выход пирослизевой кислоты 8 *г*.

Пирослизевая кислота (2-фуранкарбоновая кислота) кристаллизуется в виде бесцветных игл или листочков, плохо растворяется в воде (при 0 °С — 2,7%, при 100 °С — 25%), растворяется в спирте, эфире. Температура плавления 133 °С; температура кипения 230 °С, при 100 °С возгоняется; 141 °С (20 *мм рт. ст.*). Молекулярная масса 112,09.

---

[1] Термометр вставлен без пробки.

108. *п*-Бензохинон (из гидрохинона)

$$3\, C_6H_4(OH)_2 + KBrO_3 \xrightarrow{(H_2SO_4)} 3\, C_6H_4O_2 + KBr + 3H_2O$$

Реактивы. Гидрохинон 10 *г*, бромат калия 5,5 *г*, серная кислота.

При работе необходимо соблюдать осторожность. *п*-Бензохинон — *ядовитое вещество!* Вызывает раздражение слизистых оболочек.

В круглодонную колбу емкостью 200 *мл* вносят 100 *мл* воды, 5,5 *г* бромата калия и 5 *мл* 5-процентного раствора серной кислоты (как катализатор). При перемешивании прибавляют 10 *г* гидрохинона. В реакционную смесь помещают термометр и нагревают на водяной бане до 50 °С. При этом твердые вещества растворяются и начинается реакция с образованием в качестве промежуточного продукта почти черного кристаллического хингидрона. Через 10—15 *мин* реакция окисления заканчивается. Черный цвет реакционной массы изменяется до ярко-желтого цвета *п*-бензохинона. В случае если цвет не меняется полностью, следует добавить еще около 0,5 *г* бромата калия. Реакционную массу охлаждают до 0 °С, отсасывают выпавший *п*-бензохинон, промывают его на фильтре небольшим количеством ледяной воды и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход *п*-бензохинона 9,5 *г*.

п-Бензохинон (*п*-хинон) — кристаллическое вещество золотисто-желтого цвета, с характерным запахом, малорастворим в воде на холоде, хорошо растворим в горячей воде, спирте, эфире, бензоле. Температура плавления 115,7 °С. Молекулярная масса 108,09; d_4^{20} 1,318. Хранят хинон в банках из темного стекла с притертой пробкой. Хинон возгоняется; летуч на воздухе.

Качественные реакции. 1. В две пробирки наливают по 3 *мл* лигроина. Затем в одной растворяют немного *п*-бензохинона, в другой — такое же количество фенола. Смешивают оба раствора и охлаждают, наблюдают выпадение красных игл фенохинона.

2. К 2 *мл* раствора хинона в спирте добавляют 1 *мл* раствора иодида калия, затем 2 капли разбавленной серной кислоты. Будучи сильным окислителем, хинон сразу выделяет иод из раствора.

109. *п*-Толухинон

$$3\ (\text{o-}CH_3C_6H_4NH_2) + 2Na_2Cr_2O_7 + 11H_2SO_4 \rightarrow 3\ (\text{2-}CH_3C_6H_3O_2) + 2Na_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 3NH_4HSO_4 + 8H_2O$$

Реактивы. *о*-Толуидин 20 *г*, бихромат натрия 55 *г*, серная кислота (d — 1,84), диэтиловый эфир, хлорид кальция.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В стакан емкостью 1 *л* вносят 20 *г* *о*-толуидина, 580 *мл* воды и 44 *мл* концентрированной серной кислоты. Стакан помещают в баню со льдом. При перемешивании постепенно, очень маленькими порциями добавляют в течение часа 20 *г* порошкообразного бихромата натрия. При этом температура реакционной смеси не должна превышать 5 °С (можно охлаждать смесь льдом изнутри). Перемешивание продолжают еще 1 *ч* и оставляют на ночь. Затем при перемешивании добавляют 35 *г* тонко измельченного бихромата натрия в течение 1,5 *ч*. Смесь оставляют на 2 *ч* при периодическом перемешивании. Реакционную смесь переносят в делительную воронку и три раза экстрагируют эфиром порциями по 50 *мл*. В связи с темной окраской как водного, так и эфирного слоев различить границу их раздела несколько затруднительно. Поэтому каждое экстрагирование проводят следующим образом: при разделении водного и эфирного слоев сначала в отдельную склянку отделяют примерно 50 *мл* верхнего слоя жидкости. Оставшуюся смесь переносят в небольшую делительную воронку, где границы раздела обозначаются резче, и проводят окончательное разделение. Объединенные эфирные вытяжки (150 *мл*) сушат прокаленным хлоридом кальция. Из высушенного раствора отгоняют эфир и сразу же быстро перегоняют толухинон с водяным паром (рис. 33). Прибор для перегонки с паром необходимо собрать заранее. В случае если во время перегонки часть толухинона осядет в трубке холодильника, его присоединяют к толухинону, выпавшему в приемнике. Затем толухинон отжимают на фильтровальной бумаге и высушивают в эксикаторе над хлоридом кальция. Выход толухинона около 10 *г*.

п-Толухинон (2-метилхинон; 2-метил-*п*-бензохинон) — кристаллическое вещество в виде желтых листочков или игл, хорошо растворим в горячей воде, спирте, эфире. Молекулярная масса 122,13; возгоняется; температура плавления 65—67 °С.

Качественная реакция (см. работу «*п*-Бензохинон» стр. 192, № 2).

13 Заказ № 5834

110. Антрахинон

$$C_{14}H_{10} + 2CrO_3 + 6CH_3COOH \longrightarrow C_{14}H_8O_2 + 4H_2O + 2Cr(CH_3COO)_3$$

Реактивы. Антрацен 1,25 *г*, оксид хрома (VI) 5 *г*, ледяная уксусная кислота 75 *мл*, гидроксид натрия.

В круглодонную колбу емкостью 300 *мл*, снабженную двурогим форштоссом с обратным холодильником и капельной воронкой (рис. 16), помещают 1,25 *г* тонко растертого антрацена и 55 *мл* уксусной кислоты. Полученную смесь нагревают до кипения для полного растворения антрацена. Затем в течение часа при постоянном кипячении из капельной воронки прибавляют раствор 5 *г* оксида хрома (VI) в 5 *мл* воды и 20 *мл* ледяной уксусной кислоты. Окрашивание реакционной смеси в зеленой цвет указывает на окончание реакции окисления. После охлаждения реакционную смесь разбавляют 140 *мл* воды и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы антрахинона отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре водой, затем разбавленным раствором щелочи для нейтрализации уксусной кислоты и снова водой. Полученный влажный антрахинон сушат на воздухе и перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты. Выход антрахинона около 1 *г*.

Антрахинон (9,10-дигидро-9,10-дикетоантрацен) — кристаллическое вещество в виде светло-желтых ромбов, нерастворим в воде, трудно растворим в спирте, эфире, хорошо растворим в концентрированной серной кислоте, анилине, нитробензоле и горячем толуоле. Молекулярная масса 208,2; температура кипения 379—381 °C; температура плавления 286 °C.

Качественная реакция. *Восстановление антрахинона.* В пробирку помещают несколько кристалликов антрахинона и 2—3 *мл* разбавленного раствора гидроксида натрия. Нагревают смесь до кипения. Затем вносят немного цинковой пыли, нагревают еще 1—2 *мин* и охлаждают. По окончании реакции восстановления (прекращение выделения пузырьков водорода) появляется ярко-красное окрашивание аниона антрагидрохинона. При встряхивании раствор обесцвечивается.

111. Бензойная кислота (из толуола)

$$C_6H_5CH_3 + 2KMnO_4 \longrightarrow C_6H_5COOK + H_2O + KOH + 2MnO_2$$

Реактивы. Толуол 1,2 *мл*, перманганат калия 3,4 *г*, соляная кислота.

В круглодонной колбе емкостью 150 *мл*, снабженной двурогим форштоссом с обратным холодильником (рис. 16), нагревают на кипящей водяной бане 1,2 *мл* толуола и 75 *мл* воды. В течение 1 *ч* в реакционную смесь при взбалтывании вносят порциями 3,4 *г* перманганата калия. Нагревание продолжают при частом взбалтывании еще 4 *ч*, при этом наблюдается обесцвечивание раствора. Если реакционная смесь остается окрашенной, прибавляют несколько капель этилового спирта до ее обесцвечивания. Реакционную смесь охлаждают, выпавший оксид марганца (IV) отсасывают и дважды промывают на фильтре кипящей водой порциями по 10—15 *мл*. Объединенные фильтраты упаривают в чашке на водяной бане до объема 10—15 *мл*. Затем фильтруют от выпавшего вновь оксида марганца (IV) и также промывают осадок на воронке небольшим количеством горячей воды, примерно 10 *мл*. Объединенные фильтраты и промывную воду упаривают снова до объема 7—10 *мл*. Бензойную кислоту осаждают разбавленной соляной кислотой (1 : 1), прибавляя ее по каплям, до кислой реакции по конго. Выпавшую бензойную кислоту отфильтровывают, промывают на воронке очень малым количеством ледяной воды и сушат на воздухе. Выход бензойной кислоты около 1 *г*.

Бензойная кислота — бесцветное кристаллическое вещество в виде пластинок, плохо растворяется в холодной воде, лучше в горячей (при 18 °C растворимость 2,7 *г*, при 100 °C — 59 *г* в 1 *л* воды). Хорошо растворяется в хлороформе, ацетоне, бензоле, метиловом спирте. Молекулярная масса 122,12; температура плавления 122 °C; температура кипения 249 °C; d_4^{15} 1,2659.

Качественная реакция. К 1 *мл* водного раствора бензойной кислоты прибавляют по каплям 0,3-процентный раствор пероксида водорода и 1—3-процентный раствор хлорида железа (III). При погружении пробирки в кипящую воду появляется красно-фиолетовое окрашивание (при окислении бензойной кислоты образуется салициловая кислота, которая с хлоридом железа (III) дает окраску).

112. *п*-Нитробензойная кислота

$$p\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 + Na_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow p\text{-}HOOCC_6H_4NO_2 + Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 5H_2O$$

Реактивы. *п*-Нитротолуол 11,4 *г*, бихромат натрия 27,8 *г*, серная кислота (d — 1,84) 46 *мл*, гидроксид натрия, этиловый спирт.

При работе необходимо соблюдать осторожность! п-Нитротолуол — ядовитое вещество!

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 250 *мл*, снабженную мешалкой, обратным водяным холодильником и капельной воронкой (рис. 48), помещают 70 *мл* воды, 27,8 *г* бихромата натрия и 11,4 *г* *п*-нитротолуола. При перемешивании в течение 20 *мин* из капельной воронки приливают 46 *мл* концентрированной серной кислоты с такой скоростью, чтобы избежать слишком бурного течения реакции. Когда вся кислота будет прибавлена и саморазогревание реакционной смеси прекратится, нагревают колбу в течение 1 *ч* на асбестовой сетке при слабом кипении смеси. Затем смесь оставляют охлаждаться, выпавшие кристаллы *п*-нитробензойной кислоты отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 50 *мл* воды. Для удаления примесей (солей хрома) сырую *п*-нитробензойную кислоту переносят в колбу, добавляют 50 *мл* 5-процентной серной кислоты и нагревают на водяной бане при частом встряхивании. После охлаждения кристаллы *п*-нитробензойной кислоты отсасывают на воронке Бюхнера, затем растворяют их в 100 *мл* 5-процентного раствора гидроксида натрия. При этом в осадок выпадают примеси (гидроксид хрома (III), непрореагировавший *п*-нитротолуол), их отсасывают на воронке Бюхнера. Фильтрат, содержащий *п*-нитробензойнокислый натрий, обрабатывают 5-процентным раствором серной кислоты до кислой реакции по конго красному. Выпавший желтый кристаллический осадок *п*-нитробензойной кислоты отсасывают, промывают на фильтре водой и сушат на воздухе. Выход *п*-нитробензойной кислоты 9 *г*.

Если полученная *п*-нитробензойная кислота недостаточно чистая и не плавится при указанной температуре, ее следует перекристаллизовать из этилового спирта или ледяной уксусной кислоты. При перекристаллизации из спирта *п*-нитробензойную кислоту растворяют в 65 *мл* спирта и при кипении добавляют 30 *мл* воды до появления мути. При охлаждении выпадают желтые кристаллы чистой *п*-нитробензойной кислоты.

п-Нитробензойная кислота — кристаллическое вещество желтого цвета, плохо растворима в воде, хорошо в бензоле, ацетоне, горячей воде, нерастворима в лигроине. Температура плавления 240 °С; возгоняется. Молекулярная масса 167,13.

Качественная реакция. В пробирке растворяют несколько кристалликов *п*-нитробензойной кислоты в водном растворе гидроксида натрия. Появляется желтая окраска за счет образования натриевой соли ацинитросоединения.

113. *n*-Толуиловая кислота

$$p\text{-}CH_3C_6H_4COCH_3 + 8NaOH + 4Br_2 \longrightarrow p\text{-}CH_3C_6H_4COOH + 8NaBr + CO_2 + 5H_2O$$

Реактивы. *n*-Ацетилтолуол 5,5 *г*, гидроксид натрия 50 *г*, бром 20 *мл*, концентрированная соляная кислота (*d*—1,18).

Работу проводить в вытяжном шкафу!

Необходимо соблюдать осторожность при работе с бромом.

В круглодонную длинногорлую колбу емкостью 500 *мл* вносят 5,5 *г* *n*-ацетилтолуола [1] и раствор гипобромита натрия. Для получения последнего смешивают 50 *г* твердого гидроксида натрия, 140 *мл* воды, 120 *г* толченого льда и 20 *мл* брома. Реакционную колбу снабжают коротким воздушным холодильником и помещают в водяную баню, нагретую до 50 °С. Реакционную массу в колбе выдерживают при этой температуре в течение 30 *мин*, непрерывно встряхивая. Затем содержимое колбы выливают в стакан и подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции по конго. Выпавшую *n*-толуиловую кислоту отсасывают, промывают на фильтре небольшими порциями холодной воды и высушивают на воздухе. Выход *n*-толуиловой кислоты около 5 *г*.

n-Толуиловая кислота (*n*-метилбензойная кислота) — бесцветное вещество, кристаллизуется из воды в виде игл, плохо растворима в воде, хорошо в спирте, эфире; температура плавления 179 °С; возгоняется при температуре 275 °С. Молекулярная масса 136,15.

114. Адипиновая кислота (окисление циклогексанола азотной кислотой)

$$3\ C_6H_{11}OH + 8HNO_3 \longrightarrow 3\ HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH + 8\ NO + 7H_2O$$

Реактивы. Циклогексанол 10 *г*, азотная кислота 43 *мл* (*d* — 1,4).[2]

Работа проводится в вытяжном шкафу!

Круглодонную колбу емкостью 250 *мл* соединяют с двурогим форштоссом, к которому присоединены обратный холо-

---

[1] Синтез *n*-ацетилтолуола см. стр. 164.

[2] Приготовление азотной кислоты см. сноску на стр. 189.

дильник и капельная воронка. Так как пары азотной кислоты и оксиды азота сильно разъедают резиновые пробки, то прибор собирают, пользуясь асбестовыми пробками или на шлифах. В колбу наливают 43 *мл* концентрированной азотной кислоты и нагревают ее почти до кипения. К нагретой азотной кислоте из капельной воронки прибавляют несколько капель циклогексанола. Сразу же начинается бурная реакция окисления, сопровождаемая обильным выделением оксидов азота. Оставшийся циклогексанол прибавляют осторожно, по каплям (со скоростью 8—10 капель в 1 *мин*). После прибавления всего количества циклогексанола реакционную смесь кипятят 10—15 *мин* до прекращения выделения оксидов азота, затем выливают в стакан. Выделившуюся адипиновую кислоту отфильтровывают, промывают на фильтре 5 *мл* холодной воды и перекристаллизовывают из воды. Выход адипиновой кислоты около 7 *г*.

Адипиновая кислота (1,4-бутандикарбоновая кислота, гександиовая кислота) — бесцветный кристаллический порошок, плохо растворима в воде, эфире, хорошо в спирте. Температура плавления 151—153 °С; температура кипения 337,5 °С; 216 °С (15 *мм рт. ст.*). Молекулярная масса 146,15.

115. Азелаиновая кислота

Рициноловую кислоту получают омылением касторового масла. Полученную рициноловую кислоту подвергают окислению немедленно, так как при стоянии она полимеризуется и выход азелаиновой кислоты понижается.

1. Омыление касторового масла (получение рициноловой кислоты).

$$\text{Касторовое масло } CH_3-(CH_2)_5-CH(OH)-CH_2-CH=$$
$$=CH-(CH_2)_7-COOH.$$

рициноловая кислота

Реактивы. Касторовое масло 20 *г*, гидроксид калия 4 *г*, этиловый спирт, серная кислота (*d*—1,84).

В круглодонной колбе емкостью 100 *мл* растворяют 4 *г* гидроксида калия в 40 *мл* 95-процентного спирта, прибавляют 20 *г* касторового масла. Смесь кипятят в течение 2 *ч* с обратным холодильником. По окончании реакции омыления полученный раствор выливают в стакан с 120 *мл* воды и подкисляют раствором, содержащим 4 *мл* концентрированной серной кислоты и 12,5 *мл* воды, до кислой реакции по лакмусу. Выделившуюся рициноловую кислоту переносят в делительную воронку, промывают 2 раза теплой водой, дают отстояться и отделяют. Выход сырой рициноловой кислоты около 19 *г*.

2. Окисление рициноловой кислоты (получение азелаиновой кислоты).

$$CH_3-(CH_2)_5-CH(OH)-CH_2-CH=$$
$$=CH-(CH_2)_7-COOH+4KMnO_4\rightarrow$$
$$\rightarrow 2HOOC-(CH_2)_7-COOK+4MnO_2+H_2O+2KOH$$

Реактивы. Рициноловая кислота 15 *г*, перманганат калия 37,5 *г*, гидроксид калия, серная кислота (*d*—1,84).

В круглодонной колбе емкостью 1 *л* растворяют при перемешивании тонко измельченный перманганат калия в 480 *мл* горячей воды, нагретой до 35 °С. Затем при энергичном встряхивании приливают раствор рициноловой кислоты (15 *г*) в 200 *мл* воды, содержащей 4 *г* гидроксида калия. Во время реакции окисления температура смеси повышается до 70—75 °С. Реакционную смесь выдерживают 30 *мин* при периодическом энергичном встряхивании. Окончание реакции устанавливают по пробе: при разбавлении реакционной смеси водой (1 : 1) не проявляется окраска перманганата калия. После этого к реакционной смеси прибавляют раствор 25 *мл* концентрированной серной кислоты в 75 *мл* воды, нагревают 15 *мин* на водяной бане и фильтруют через воронку горячего фильтрования от выпавшего оксида марганца (IV). Осадок оксида марганца (IV) вместе с фильтром переносят в стакан и кипятят с 120 *мл* воды для извлечения из осадка азелаиновой кислоты, затем снова фильтруют. Объединенные фильтраты упаривают приблизительно до объема 250 *мл* и охлаждают в ледяной бане. Выделившиеся кристаллы азелаиновой кислоты отсасывают, промывают порциями ледяной воды и высушивают.

Для получения чистой азелаиновой кислоты ее растворяют в кипящей воде (15 *мл* воды на 1 *г* кислоты), раствор фильтруют и оставляют охлаждаться. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают на фильтре ледяной водой и высушивают. Выход азелаиновой кислоты 4 *г*.

Азелаиновая кислота (1,7-гептандикарбоновая кислота) — бесцветное кристаллическое вещество в виде листочков или игл, плохо растворима в воде, эфире, хорошо в этаноле. Температура кипения 360 °С с разложением; температура плавления 106,5 °С. Молекулярная масса 188,23.

116. 2-Бутанол

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3+2Na+2H_2O\rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3+2NaOH$$

Реактивы. Метилэтилкетон 8,5 *г*, металлический натрий 8 *г*, диэтиловый эфир, сульфат магния.

При работе с металлическим натрием необходимо соблюдать осторожность; *метилэтилкетон огнеопасен.*

В круглодонную колбу с двурогим форштоссом емкостью 100 *мл*, снабженную обратным холодильником, помещают 8,5 *г* метилэтилкетона, 15 *мл* эфира и 18 *мл* воды. При охлаждении реакционной колбы ледяной водой и непрерывном встряхивании добавляют в нее 8 *г* тонко нарезанных кусочков металлического натрия[1]. После добавления 4 *г* металлического натрия в колбу наливают еще 8 *мл* воды. По окончании реакции смесь переносят в делительную воронку. Верхний слой отделяют, нижний (водный) слой экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки один раз промывают водой, сушат сульфатом магния и перегоняют (рис. 29). Собирают фракцию с температурой кипения 95—101 °С. В колбе после перегонки остается небольшое количество пинакона метилэтилкетона. При повторной перегонке 2-бутанол собирают в интервале 98—100 °С. Выход 2-бутанола 6 *г*.

2-Бутанол (*втор*-бутиловый спирт, метилэтилкарбинол) — жидкость, плохо растворим в воде, хорошо в этаноле, эфире, d_4^{20} 0,8060. Температура плавления —114,7 °С; температура кипения 99,5—100 °С. Молекулярная масса 74,12.

117. Бензгидрол

$$C_6H_5-\underset{\Vert}{C}(=O)-C_6H_5 + Zn + 2NaOH \longrightarrow C_6H_5-CH(OH)-C_6H_5 + Na_2ZnO_2$$

Реактивы. Бензофенон 9,2 *г*, цинковая пыль 10 *г*, гидроксид натрия 10 *г*, соляная кислота (*d*—1,18), этиловый спирт.

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную при помощи форштосса мешалкой и обратным холодильником (рис. 16), помещают 10 *г* мелкораздробленного гидроксида натрия, 9,2 *г* бензофенона, 100 *мл* 95-процентного этилового спирта и 10 *г* цинковой пыли. Реакционную смесь перемешивают в течение 2—3 *ч*. При этом наблюдается разогревание смеси. Охладившуюся реакционную массу отсасывают, осадок на фильтре промывают 10 *мл* горячего спирта. Объединенный фильтрат выливают в ледяную воду и подкисляют концентрированной соляной кислотой (примерно 21 *мл*) до кислой реакции по конго. Бензгидрол выделяется в виде белой кристаллической массы, его отфильтровывают, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из спирта. Выход бензгидрола 9 *г*.

---

[1] См. стр. 6.

Бензгидрол (дифенилкарбинол) — кристаллическое вещество в виде шелковистых игл, плохо растворим в воде, растворим в спирте, эфире, уксусной кислоте, хлороформе. Температура плавления 68 °C; температура кипения 298,5 °C; 180 °C (20 *мм рт. ст.*). Молекулярная масса 184,23.

118. Гидробензоин

$$2\ C_6H_5CHO + Zn + 2HCl \longrightarrow C_6H_5\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C_6H_5 + ZnCl_2$$

Реактивы. Бензальдегид 6,2 *мл*, цинковая пыль 3 *г*, соляная кислота (*d*—1,18), этиловый спирт.

В трехгорлую колбу емкостью 200 *мл*, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой (рис. 48), помещают раствор 6,2 *мл* свежеперегнанного бензойного альдегида в 7,5 *мл* 95-процентного этилового спирта. К раствору в колбе прибавляют 3 *г* цинковой пыли и при энергичном размешивании постепенно приливают из капельной воронки небольшими порциями спиртовой раствор соляной кислоты (5 *мл* 95-процентного этилового спирта и 8,5 *мл* концентрированной соляной кислоты). Скорость приливания спиртового раствора соляной кислоты регулируют так, чтобы температура реакционной смеси была 45—50 °C (термометр время от времени вставляют в реакционную смесь вместо капельной воронки). Реакция восстановления заканчивается через 1 *ч*. Реакционную массу выливают в воду; выпавший осадок гидробензоина отсасывают, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из бензола. Выход гидробензоина 4 *г*.

Гидробензоин — бесцветное кристаллическое вещество, кристаллизуется из этилового спирта или бензола в виде пластинок, хорошо растворим в спирте, плохо растворим в воде. Температура кипения выше 300 °C; температура плавления 138—139 °C. Молекулярная масса 214,27.

119. Бензиловый спирт и бензойная кислота из бензальдегида

$$2\ C_6H_5CHO + KOH \longrightarrow C_6H_5COOK + C_6H_5CH_2OH$$

Реактивы. Бензойный альдегид 10 *мл*, гидроксид калия 9 *г*, диэтиловый эфир, бисульфит натрия, карбонат натрия, сульфат натрия безводный, соляная кислота.

В колбе емкостью 250 *мл* смешивают 10 *мл* свежеперегнанного бензойного альдегида с охлажденным раствором 9 *г* гидроксида калия в 6 *мл* воды и энергично встряхивают до образования стойкой эмульсии. Смесь оставляют стоять на ночь, закрыв колбу пробкой. К образовавшейся кристаллической массе прибавляют небольшое количество воды (воды следует прибавлять лишь такое количество, чтобы можно было сделать экстракцию эфиром; при избытке воды частично растворяется бензиловый спирт). Из полученного раствора экстрагируют бензиловый спирт эфиром, делая 2—3 эфирные вытяжки по 10 *мл* каждая. Водно-щелочной слой отделяют и оставляют для получения бензойной кислоты.

Объединенные эфирные вытяжки встряхивают в делительной воронке с 40-процентным раствором бисульфита натрия (два раза по 3 *мл*) для удаления непрореагировавшего бензальдегида. Затем эфирный слой промывают водным раствором карбоната натрия (он нейтрализует сернистую кислоту, следы которой могут быть в растворе бисульфита натрия) и сушат безводным сульфатом натрия. Из высушенного раствора отгоняют эфир на водяной бане. Затем, заменив водяной холодильник на воздушный, перегоняют бензиловый спирт, нагревая колбу горелкой через асбестовую сетку. Собирают фракцию, кипящую при 206 °С. Выход бензилового спирта 4 *г*.

Оставшийся водно-щелочной раствор подкисляют соляной кислотой. Выпавшую бензойную кислоту отсасывают и перекристаллизовывают из кипящей воды. Выход бензойной кислоты 5 *г*. Температура плавления 122 °С.

Бензиловый спирт (фенилкарбинол) — бесцветная жидкость со слабым приятным запахом, плохо растворим в воде, хорошо в спирте, хлороформе, эфире. Температура плавления —15,3 °С; d_4^{20} 1,0455; n_D^{20} 1,5395; температура кипения 205,2 °С. Молекулярная масса 108,14.

Качественная реакция. *Окисление бензилового спирта.* К 2 *мл* разбавленной азотной кислоты прибавляют одну каплю бензилового спирта и погружают пробирку в кипящую воду. Наблюдают образование эмульсии желтого цвета, появляется сильный запах бензальдегида.

Бензойная кислота — см. стр. 195, работу «Бензойная кислота из толуола».

120. Фурфуриловый спирт и пирослизевая кислота

$$2\ C_4H_3O{-}CH(O) + NaOH \longrightarrow C_4H_3O{-}CH_2OH + C_4H_3O{-}COONa$$

Реактивы. Фурфурол 16,7 *мл*, гидроксид натрия 8 *г*, диэтиловый эфир, соляная кислота, карбонат калия прокаленный, сульфат натрия безводный.

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл* помещают 16,7 *мл* свежеперегнанного фурфурола. Затем при охлаждении колбы холодной водой и перемешивании прибавляют раствор 8 *г* гидроксида натрия в 16 *мл* воды. Сразу же начинается энергичная реакция, сопровождающаяся разогреванием и потемнением раствора. Окончание реакции окисления устанавливают по следующей пробе: капля раствора, нанесенная на фильтровальную бумагу, смоченную уксуснокислым анилином, не должна давать красного окрашивания (реакция на фурфурол). Для выделения фурфурилового спирта к реакционной смеси прибавляют 10 *мл* воды и насыщают ее углекислым газом из аппарата Киппа. Затем раствор переносят в делительную воронку и 2—3 раза экстрагируют эфиром. Водный слой отделяют и оставляют для получения пирослизевой кислоты. Объединенные эфирные вытяжки сушат прокаленным карбонатом калия. После этого эфир отгоняют на водяной бане и, заменив водяной холодильник на воздушный, перегоняют фурфуриловый спирт. Выход фурфурилового спирта около 8 *г*.

Фурфуриловый спирт (2-оксиметилфуран) — бесцветная или желтоватая жидкость, смешивается с водой во всех пропорциях, водные растворы разлагаются при стоянии, очень хорошо растворима в спирте, эфире. Температура кипения 171 °С; 75 °С (15 *мм рт. ст.*); d_4^{20} 1,1296; n_D^{20} 1,4852. Молекулярная масса 98,1.

Для получения пирослизевой кислоты водный слой, оставшийся после экстракции эфиром, постепенно подкисляют 25-процентным раствором соляной кислоты до кислой реакции по конго красному. При этом соляную кислоту следует приливать осторожно, так как наблюдается вспенивание реакционной массы вследствие выделения углекислого газа. Затем пирослизевую кислоту дважды экстрагируют из кислого раствора эфиром, сушат безводным сульфатом натрия и отгоняют эфир на водяной бане. Оставшуюся в перегонной колбе пирослизевую кислоту переносят в стакан и растворяют ее в небольшом количестве горячей воды. После этого раствор кипятят несколько минут с активированным углем, фильтруют на воронке для «горячего фильтрования» и упаривают на водяной бане. После охлаждения отсасывают выпавшие кристаллы пирослизевой кислоты и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход около 8 *г*.

Пирослизевая кислота (2-фуранкарбоновая кислота, α-фуровая кислота) — бесцветное вещество, кристаллизуется из воды в виде листочков, растворима в спирте, эфире, в воде (2% при 0° С; 25% при 100° С); возгоняется при 230 °С. Температура кипения 141—144 °С (20 *мм рт. ст.*); температура плавления 133 °С. Молекулярная масса 112,09.

121. Бензиловый спирт

$$C_6H_5CHO + CH_2O + NaOH \longrightarrow C_6H_5CH_2OH + HCOONa$$

Реактивы. Бензойный альдегид 11,9 *мл*, гидроксид натрия, формалин, бисульфит натрия, сульфат натрия безводный.

В трехгорлую колбу емкостью 200 *мл*, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой (рис. 48), наливают 11,9 *мл* свежеперегнанного бензойного альдегида, 30 *мл* воды и 30 *мл* 35—40-процентного раствора формалина. При постоянном перемешивании к реакционной смеси добавляют из капельной воронки 30 *мл* 40-процентного раствора гидроксида натрия. При этом температура смеси повышается до 70° С. Затем реакционную массу оставляют стоять в течение 10 *ч*. Жидкость разделяется на два слоя: верхний слой — бензиловый спирт — отделяют с помощью делительной воронки, промывают раствором бисульфита натрия, водой и сушат безводным сульфатом натрия. Высушенный раствор переносят в колбу Вюрца, и, нагревая колбу горелкой через асбестовую сетку, перегоняют бензиловый спирт. Выход бензилового спирта 7,5 *г*. Температура кипения 206 °С.

Бензиловый спирт — см. работу «Бензиловый спирт из бензальдегида».

122. Азоксибензол

$$8\,C_6H_5NO_2 + 6Na + 6CH_3OH \longrightarrow 4\,C_6H_5N(\rightarrow O){=}NC_6H_5 + 6HCOONa + 6H_2O + 3H_2$$

Реактивы. Нитробензол 6,2 *мл*, металлический натрий 5 *г*, метиловый спирт 50 *мл*.

В круглодонную колбу емкостью 200 *мл*, соединенную посредством двурогого форштосса с обратным холодильником, помещают 50 *мл* метилового спирта и бросают постепенно через вертикальный отвод форштосса небольшими кусочками 5 *г* металлического натрия с такой скоростью, чтобы спирт спокойно кипел [1]. Колбу нельзя охлаждать снаружи водой. После того как весь натрий прореагирует, в колбу приливают 6,2 *мл* свежеперегнанного нитробензола и кипятят 3 *ч* смесь на водяной бане, время от времени встряхивая колбу. Далее из реакционной смеси отгоняют с водяным паром непрореагировавший нитробензол и спирт (рис. 33). Оставшийся в колбе

---

[1] См. стр. 6.

продукт переносят в стакан, охлаждаемый льдом. Выпавшие кристаллы азоксибензола отсасывают, промывают на фильтре водой и сушат на воздухе. Полученный азоксибензол перекристаллизовывают из метилового спирта (15 *мл*). Выход азоксибензола 5—6 *г*.

Азоксибензол — кристаллическое вещество светло-желтого цвета, нерастворим в воде, растворим в спирте, эфире, при перегонке разлагается, d_4^{20} 1,246. Молекулярная масса 198,22; температура плавления 36 °С.

123. Анилин

1. Получение анилина восстановлением нитробензола железом

$$C_6H_5NO_2 + 2Fe + 6HCl \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2FeCl_3 + 2H_2O$$

Реактивы. Нитробензол 10,3 *мл*, железо (мелкие опилки) 20 *г*, соляная кислота (*d*—1,18) 90 *мл*, гидроксид калия, диэтиловый эфир.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* вносят 10,3 *мл* нитробензола и 20 *г* железных опилок. Затем прибавляют небольшими порциями примерно по 1—2 *мл* концентрированную соляную кислоту. После каждого прибавления кислоты колбу закрывают резиновой пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка длиной 25—30 *см* или воздушный холодильник, и хорошо перемешивают содержимое колбы. Когда будет прибавлено 20 *мл* соляной кислоты, остальное ее количество (70 *мл*) можно прибавлять порциями по 8—10 *мл*. Если восстановление идет слишком бурно, колбу охлаждают водой. После прибавления всей кислоты колбу нагревают в течение 30 *мин* на кипящей водяной бане при периодическом перемешивании ее содержимого. Отсутствие запаха нитробензола служит признаком конца реакции. Затем в смесь осторожно добавляют раствор 30 *г* гидроксида натрия в 40 *мл* воды до сильнощелочной реакции. Причем раствор щелочи наливают в последний момент, когда все готово для дальнейшей перегонки с паром, иначе значительная часть анилина может испариться. Из горячей реакционной массы отгоняют анилин с водяным паром (рис. 33). В приемнике собирается водная эмульсия, которая постепенно расслаивается. После того как из холодильника начнет стекать прозрачный дистиллят, отгоняют еще около 80 *мл* жидкости. Анилин заметно растворим в воде, поэтому для его более полного выделения из водного раствора полученный погон насыщают хлоридом натрия. Для этого на каждые 100 *мл* погона прибавляют 20 *г* хорошо из-

мельченного хлорида натрия. Соль растворяют при перемешивании и извлекают эфиром анилин, обрабатывая раствор последовательно 40, 20 и 20 *мл* эфира. Объединенные эфирные вытяжки сушат несколькими кусочками твердого гидроксида калия и отгоняют эфир на водяной бане, нагретой до температуры 65—70 °С, в стороне от прибора. После отгонки эфира анилин перегоняют из той же колбы, применяя воздушный холодильник. Выход анилина около 9 *г*.

Анилин (аминобензол) — бесцветная или бледно-желтая жидкость с характерным запахом, темнеет при действии света и на воздухе, плохо растворим в воде (3% при 20 °С и 6% при 100 °С), смешивается со спиртом, эфиром, бензолом. Молекулярная масса 93,14; температура плавления −6,15 °С; температура кипения 184,4 °С; d_4^{20} 1,0217; n_D^{20} 1,5863. Анилин является сильным ядом.

Качественные реакции. *Окисление анилина.* 1. В пробирке растворяют 4 капли анилина в 10 *мл* воды, добавляют несколько капель соляной кислоты и растворяют несколько кристалликов бихромата калия в 2 *мл* разбавленной серной кислоты. При медленном нагревании смеси возникает темно-зеленая окраска и выпадают черные хлопья («черный анилин»).

2. В пробирку помещают 2 капли анилина, 20 *мл* воды и прибавляют 2—3 капли раствора хлорной извести. Появляется характерное фиолетовое окрашивание.

2. Получение анилина восстановлением нитробензола оловом

$$2\,C_6H_5NO_2 + 3Sn + 12HCl \longrightarrow 2\,C_6H_5NH_2 + 3SnCl_4 + 4H_2O$$

Реактивы. Нитробензол 10,3 *мл*, олово гранулированное 36 *г*, соляная кислота (*d*—1,18), гидроксид натрия, хлорид натрия, гидроксид калия, диэтиловый эфир.

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* вносят 36 *г* олова, 10,3 *мл* нитробензола и 10 *мл* концентрированной соляной кислоты. Колбу закрывают пробкой с обратным воздушным холодильником. Реакционную смесь хорошо перемешивают. Начало реакции восстановления сопровождается выделением тепла и сильным разогреванием колбы. Если реакция пойдет слишком бурно, то следует на некоторое время погружать колбу в холодную воду. Поддерживая энергичное течение реакции, постепенно, порциями примерно по 10 *мл*, при перемешивании приливают в колбу еще 70 *мл* концентрированной соляной кислоты. Причем последние порции соляной кислоты добавляют, когда при энергичном размешивании реакционной

массы разогревание прекращается. Затем колбу нагревают в течение 1 *ч* на кипящей водяной бане при периодическом встряхивании. К еще теплому раствору приливают 30 *мл* воды и постепенно прибавляют раствор 45 *г* гидроксида натрия в 60 *мл* воды до сильнощелочной реакции. Раствор щелочи следует приливать осторожно и непосредственно перед началом последующей операции — перегонки. Не охлаждая колбу, отгоняют с водяным паром анилин (рис. 33). Перед началом перегонки с паром колбу-приемник размечают карандашом на деления: 50, 100, 150, 200 *мл* и т. д. Это необходимо для последующей операции — высаливания анилина. Перегонку проводят до тех пор, пока в приемник не начнет стекать прозрачный дистиллят. Для более полного выделения анилина из водного раствора полученный погон насыщают хлоридом натрия, в концентрированных растворах которого анилин практически нерастворим. При этом на каждые 100 *мл* погона необходимо прибавить 25 *г* измельченного хлорида натрия. При перемешивании растворяют соль в погоне, затем переливают его в делительную воронку и три раза извлекают из него анилин эфиром порциями по 50, 30 и 30 *мл*. Соединенные эфирные вытяжки сушат несколькими кусочками гидроксида калия, и далее отгоняют эфир на водяной бане. Анилин перегоняют из той же колбы, применяя воздушный холодильник. Выход анилина около 12 *г*. Температура кипения 184,4 °С.

Анилин — см. работу «Анилин», 1-й способ получения.

124. *о*-Аминофенол

$$C_6H_4(OH)(NO_2) + NaOH \cdot Na_2S + CO_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_4(OH)(NH_2) + NaHCO_3 + Na_2SO_3$$

Весь синтез необходимо закончить в один день.

Реактивы. *о*-Нитрофенол 15 *г*, гидроксид натрия 4,3 *г*, сульфид натрия кристаллический 75 *г*, гидросульфит натрия, этиловый спирт.

В фарфоровой чашке расплавляют на голом огне 75 *г* кристаллического сульфида натрия. Одновременно готовят *о*-нитрофенолят натрия. Для этого в глубокой фарфоровой ступке растворяют 4,3 *г* гидроксида натрия и туда же вносят 15 *г* *о*-нитрофенола и 7,5 *мл* воды. Смесь растирают до образования густой пасты красного цвета [1]. В расплавленную массу сульфида натрия при температуре 110—115 °С (не выше) вносят шпателем постепенно, при перемешивании *о*-нитрофенолят натрия. Затем реакционную смесь при перемешивании нагревают при температуре 125—130 °С в течение 45 *мин*. Окончание реакции восстановления устанавливают по следующей про-

[1] При получении *о*-нитрофенолята натрия следует надеть очки.

бе: капля сплава в воде должна полностью растворяться. По окончании реакции нагревание прекращают и сплав выливают в 230 *мл* воды. Полученную смесь фильтруют через складчатый фильтр, и в теплый фильтрат пропускают углекислый газ для нейтрализации свободной щелочи и для выделения *о*-аминофенола.

Пропускание углекислого газа следует проводить в вытяжном шкафу, так как при этом происходит выделение сероводорода. Углекислый газ пропускают до тех пор, пока проба жидкости не начнет вспениваться от прибавления к ней небольшого количества раствора бисульфита натрия. Пробу с бисульфитом натрия выливают обратно в реакционную массу. После охлаждения раствора до комнатной температуры *о*-нитрофенол отсасывают, промывают 15—20 *мл* ледяной воды, к которой прибавлено 2 *мл* 40-процентного раствора бисульфита натрия. Затем снова промывают водой (10 *мл*) и этиловым спиртом (10 *мл*). Кристаллы *о*-аминофенола отжимают на воронке и высушивают при 100—110 °С. Выход *о*-аминофенола около 9 *г*.

о-Аминофенол (*о*-оксианилин) — бесцветное кристаллическое вещество, по внешнему виду напоминающее иглы, малорастворим в воде, спирте, эфире, бензоле. Температура плавления 174 °С, возгоняется. При стоянии окрашивается в коричневый цвет. Молекулярная масса 109.

Качественная реакция. В пробирке прибавляют к капле эфирного или спиртового раствора *о*-аминофенола каплю 0,02-процентного водного раствора глиоксаля. Пробирку нагревают на кипящей водяной бане 2 *мин* и охлаждают. В результате реакции конденсации образуется бесцветное основание Шиффа. Затем в пробирку прибавляют щепотку свежеобожженной извести, сразу же наблюдают образование внутренней кальциевой соли основания Шиффа красного цвета.

125. *м*-Нитроанилин

$$4\ C_6H_4(NO_2)_2 + 6Na_2S + 7H_2O \longrightarrow 4\ C_6H_4(NH_2)(NO_2) + 6NaOH + 3Na_2S_2O_3$$

Реактивы. *м*-Динитробензол 10 *г*, сульфид натрия кристаллический 25 *г*.

Работу следует проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу емкостью 200—250 *мл* наливают 50 *мл* воды и нагревают воду до 85 °С. Затем в горячую воду вносят 10 *г* тонко измельченного *м*-динитробензола. Энергично перемешивают содержимое колбы до получения тонкой взвеси

м-динитробензола и приливают постепенно раствор 25 *г* сульфида натрия в 20 *мл* воды. Окончание реакции восстановления устанавливают по следующей пробе: на фильтровальной бумаге смачивают каплю реакционного раствора раствором сульфита меди. Если образующееся черное пятно сульфида меди не исчезает в течение 20 *сек*, то реакцию считают законченной. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и оставляют на ночь. Выпавший осадок *м*-нитроанилина отсасывают и перекристаллизовывают из воды. Выход *м*-нитроанилина около 5 *г*.

м-Нитроанилин (1-амино, -3-нитробензол) — твердое вещество, кристаллизуется из этанола в виде желтых игл, растворим в эфире, умеренно в бензоле. Температура кипения 305 °С с разложением; температура плавления 111,8 °С; d_4^{20} 1,430. Молекулярная масса 138. Температура плавления 118,8 °С.

126. α-Нафтиламин

$$C_{10}H_7NO_2 + 3Zn + 7HCl \longrightarrow [C_{10}H_7\overset{+}{N}H_3]Cl^- + 3ZnCl_2 + 2H_2O$$

Реактивы. α-Нитронафталин 10,5 *г*, цинк гранулированный 15 *г*, соляная кислота (*d*—1,18), этиловый спирт.

В колбе емкостью 200 *мл* растворяют 10,5 *г* α-нитронафталина в 50 *мл* спирта. Прибавляют 45 *мл* концентрированной соляной кислоты и смесь слегка подогревают. В полученный раствор постепенно вносят цинк. Реакция идет с саморазогреванием смеси. По окончании реакции еще горячий раствор фильтруют на воронке Бюхнера. Из фильтрата при охлаждении выпадают кристаллы солянокислого α-нафтиламина. Их отсасывают, промывают на фильтре небольшим количеством спирта и сушат на воздухе. Выход соли α-нафтиламина около 8 *г*.

α-Нафтиламин (1-нафтиламин) — бесцветное кристаллическое вещество с неприятным запахом, кристаллизуется из спирта или эфира в виде игл, на воздухе темнеет вследствие окисления, малорастворим в воде, хорошо в спирте, эфире. Температура кипения 301 °С; температура плавления 50 °С; d_{25}^{25} 1,1229; летуч с паром. Молекулярная масса 143,2.

Качественнные реакции. 1. При нагревании в пробирке водного раствора α-нафтиламина, подкисленного соляной кислотой, с хлоридом железа (III) выделяются сине-зеленые хлопья (образование комплексной соли).

2. *Азосочетание.* В пробирке растворяют несколько кристалликов сульфаниловой кислоты в возможно малом объеме

2,5-процентного раствора соды. Затем добавляют несколько кристалликов нитрита натрия и подкисляют смесь ледяной уксусной кислотой. Наблюдают выделение соли диазония. В полученную взвесь вносят несколько капель солянокислого раствора α-нафтиламина в уксусной кислоте (1 : 1) и хорошо перемешивают. Через несколько минут наблюдают образование азокрасителя розового цвета, растворимого в воде.

127. Фенилгидразин (восстановление соли диазония хлоридом олова (II)

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[-NaCl;\,-2H_2O]{+2HCl+NaNO_2} C_6H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} \xrightarrow[-2SnCl_4]{+2SnCl_2+3HCl} C_6H_5NH{-}NH_2$$

Реактивы. Анилин 9 *мл*, нитрит натрия 7,3 *г*, хлорид олова (II) 56 *г*, соляная кислота (*d*—1,18), гидроксид натрия, диэтиловый эфир, карбонат калия.

Фенилгидразин ядовит. При работе соблюдайте осторожность!

В стакан емкостью 250 *мл* наливают 90 *мл* концентрированной соляной кислоты и при перемешивании 9 *мл* анилина. Стакан помещают в охлаждающую смесь из льда и соли и при температуре раствора 0 °C и энергичном перемешивании постепенно приливают охлажденный до 0 °C раствор нитрита натрия (7,3 *г* в 40 *мл* воды). Конец реакции диазотирования проверяют по иодкрахмальной бумажке (стр. 164). К полученному раствору соли диазония приливают при перемешивании охлажденной до 0 °C раствор хлорида олова (II) в 47 *мл* концентрированной соляной кислоте. В процессе реакции восстановления диазосоединения выделяются кристаллы солянокислого фенилгидразина. Реакционную массу оставляют на несколько часов на холоде. Выделившиеся кристаллы отсасывают и отжимают на фильтре стеклянной пробкой. Кристаллический осадок переносят в маленькую колбу и обрабатывают избытком 25-процентного раствора гидроксида натрия. Выделившийся свободный фенилгидразин в виде маслянистого слоя экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат прокаленным карбонатом калия или кусочками гидроксида натрия и отгоняют эфир на водяной бане. Финилгидразин, оставшийся в колбе, перегоняют в вакууме (рис. 35). Выход фенилгидразина около 9 *г*.

Фенилгидразин — бледно-желтая жидкость, застывающая при охлаждении льдом в кристаллы. Температура плавления 19,6 °C; температура кипения 137—138 °C (18 *мм рт. ст.*). Фенилгидразин ядовит, его следует хранить в плотно закупоренной банке из темного стекла. Молекулярная масса 108.

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Таблица 15

№ синтеза	Название вещества	Выход продукта (в г)	Продолжительность синтеза (в ч)	Экспериментальные приемы
	Конденсация ароматических альдегидов с алифатическими альдегидами или кетонами в присутствии водных растворов щелочей — конденсация Кляйзена-Шмидта			
128	Бензальацетон	10	8	Мешалка, экстракция бензолом, перегонка в вакууме
129	Дибензальацетон	7	4	Мешалка
130	Бензальацетофенон (халкон)	9	14	Мешалка, перекристаллизация из этанола
131	1, 3, 5-Трифенилбензол	12	6	Перегонка, перекристаллизация из ледяной уксусной кислоты
	Конденсация ароматических альдегидов с ангидридами карбоновых кислот в присутствии оснований. Реакция Перкина			
132	Коричная кислота (реакция Перкина)	10	12	Перегонка с водяным паром, перекристаллизация из воды
133	Коричная кислота (2-й вариант)	6	8	Перегонка с водяным паром, перекристаллизация из воды
134	2-фуранакриловая кислота		14	Перегонка с водяным паром, перекристаллизация из воды
135	Кумарин	10	8	Экстракция толуолом, перегонка с водяным паром, перекристаллизация из этанола
	Реакции конденсации сложных эфиров			
136	Ацетоуксусный эфир	12	10	Работа с металлическим натрием, перегонка с водяным паром, перегонка в вакууме
137	Щавелевоуксусный эфир	7	18	Работа с металлическим натрием, перегонка в вакууме
138	Бензоилацетон	8	6	Работа с металлическим натрием
	Конденсация ароматических альдегидов и ангидридов ароматических кислот с ароматическими аминами и фенолами			
	Конденсация ароматических альдегидов с первичными ароматическими аминами			
139	Бензальанилин	15	6	Мешалка, перекристаллизация из этанола

№ синтеза	Наименование вещества	Выход продукта (в *г*)	Продолжительность синтеза (в *ч*)	Экспериментальные приемы
Конденсация ароматических альдегидов с третичными ароматическими аминами				
140	Малахитовый зеленый	0,8	16	Перегонка с водяным паром
Конденсация ангидридов ароматических кислот с фенолами				
141	Фенолфталеин	1	12	
142	Флуоресцеин	3,2	6	
143	Эозин	2	4	
Конденсация непредельных алифатических альдегидов с ароматическими аминами				
144	Хинолин (метод Скраупа)	10	12	Перегонка с водяным паром, экстракция диэтиловым эфиром, перегонка
145	8-Оксихинолин (оксин)	8	10	Мешалка, перегонка с водяным паром.

Качественная реакция. *Получение озазона.* В небольшой колбе растворяют 0,3 *г* глюкозы в 20 *мл* воды. К полученному раствору прибавляют 1 *мл* ледяной уксусной кислоты и 1 *мл* фенилгидразина. Смесь нагревают на кипящей водяной бане. Через 10—15 *мин* наблюдают выделения кристаллов озазона, нагревание продолжают 1 *ч*. Затем раствор охлаждают, кристаллы отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из 70-процентного спирта. Температура плавления озазона 210 °С.

128. Бензальацетон

$$CH_3-C(=O)-CH_3 + C_6H_5-C(=O)-H \xrightarrow{(NaOH)} C_6H_5-CH=CH-C(=O)-CH_3 + H_2O$$

Реактивы. Ацетон 20 *мл*, бензальдегид 19,7 *мл*, гидроксид натрия, соляная кислота, бензол.

При работе с бензальацетоном соблюдайте осторожность, так как он сильно раздражает кожу.

В стакане емкостью 100 *мл*, снабженном мешалкой, смешивают 20 *мл* ацетона (значительный избыток ацетона необходим для предотвращения образования дибензальацетона), 19,7 *мл* свежеперегнанного бензальдегида и 10 *мл* воды. Реак-

ционную смесь охлаждают на водяной бане. Затем к ней постепенно приливают 2,5 *мл* 10-процентного раствора гидроксида натрия, поддерживая температуру реакционной смеси 25—30 °С. Смесь перемешивают 2 *ч* при комнатной температуре. По окончании реакции конденсации к реакционной массе прибавляют разбавленную соляную кислоту до кислой реакции на лакмус и переносят ее в делительную воронку. Верхний слой — органический — в виде желтого масла отделяют от нижнего водного слоя. Водный слой экстрагируют 16 *мл* бензола (2 раза по 8 *мл*). Полученную бензольную вытяжку соединяют с органическим слоем. Объединенный органический раствор переносят в делительную воронку, промывают 5 *мл* воды и отгоняют бензол на водяной бане. Остаток перегоняют в вакууме (рис. 35). Причем первые несколько миллилитров дистиллята, имеющего зеленоватый оттенок, отделяют. Остальная часть перегнанного продукта имеет светло-желтый цвет. При перегонке собирают фракцию с температурой кипения 148—160 °С (25 *мм рт. ст.*). Продукт подвергают вторичной перегонке и собирают фракцию, кипящую при 137—142 °С (16 *мм рт. ст.*). Бензальацетон при стоянии кристаллизуется. Выход бензальацетона 10 *г*.

Бензальацетон (метилстирилкетон) — бесцветное кристаллическое вещество в виде пластинок, растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле. Температура плавления 42 °С; температура кипения 260 °С; 126 °С (9 *мм рт. ст.*); d_{15}^{15} 1,0377; n_D^{45} 1,5836. Молекулярная масса 146,19.

Качественная реакция. *Обнаружение двойной связи.* В пробирке растворяют 0,3—0,5 *г* бензальацетона в хлороформе и прибавляют раствор брома в хлороформе. Исчезновение окраски брома свидетельствует о наличии двойной связи.

129. Дибензальацетон

$$2\ C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}H + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{(NaOH)} C_6H_5-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-C_6H_5 + 2H_2O$$

Реактивы. Бензальдегид 7,5 *мл*, ацетон 2,8 *мл*, гидроксид натрия, этиловый спирт.

В стакан емкостью 250 *мл*, снабженный мешалкой, помещают охлажденный до комнатной температуры раствор 7,5 *г* гидроксида натрия в 75 *мл* воды и 60 *мл* спирта. При энергичном перемешивании и поддерживании температуры раствора 20—25 °С прибавляют к нему половину объема смеси, приготовленной из 7,5 *мл* бензальдегида и 2,8 *мл* ацетона. Оставшуюся половину сохраняют. Через 2—3 *мин* наблюдается

помутнение раствора и вскоре образуется хлопьевидный осадок. Реакционную массу перемешивают 15 *мин*, затем прибавляют оставшуюся половину смеси. Сосуд, в котором она находилась, споласкивают небольшим количеством спирта, который также прибавляют к реакционной массе. Перемешивание продолжают еще в течение 30 *мин*. Затем выпавший кашицеобразный осадок дибензальацетона отсасывают на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре тщательно промывают дистиллированной водой и сушат между листами фильтровальной бумаги. Выход дибензальацетона 7 *г*.

Дибензальацетон — кристаллическое вещество желтого цвета, кристаллизуется из ацетона в виде пластинок, при перегонке разлагается, растворим в хлороформе, ацетоне, малорастворим в эфире, спирте, нерастворим в воде. Молекулярная масса 234,3. Температура плавления 112 °С.

Обнаружение двойной связи в дибензальацетоне см. работу «Бензальацетон».

130. Бензальацетофенон (халкон)

$$C_6H_5-CH{=}O + H_3C-C({=}O)-C_6H_5 \xrightarrow{(NaOH)} C_6H_5-CH{=}CH-C({=}O)-C_6H_5 + H_2O$$

Реактивы. Ацетофенон[1] 4,8 *мл*, бензальдегид 5 *мл*, гидроксид натрия, этиловый спирт (95-процентный).

В стакан емкостью 200 *мл*, снабженный мешалкой и термометром, помещают раствор 2,18 *г* гидроксида натрия в смеси с 19,6 *мл* воды и 12,25 *мл* 95-процентного этилового спирта. В щелочной раствор добавляют 4,8 *мл* свежеперегнанного ацетофенона. Реакционную колбу помещают в баню со льдом и при температуре 5 °С сразу же прибавляют 5 *мл* бензальдегида. Реакция конденсации экзотермична, и ее проводят строго при определенной температуре 26 °С (предварительно убрав баню со льдом) и энергичном перемешивании. Если температура смеси ниже и перемешивание слишком медленное, то халкон выделится в виде масла, которое образует крупные комки при затвердевании. Если температура реакции поднимется выше 30 °С, то уменьшится выход и чистота халкона за счет протекания побочных реакций. Через 2—3 *ч* смесь загустевает. Смесь оставляют на ночь в холодном месте. Выпавший халкон отсасывают на воронке Бюхнера из колбы, предварительно охлажденной смесью льда и соли, промывают на фильтре 3 *мл* охлажденным до 0 °С этиловым спиртом и сушат на воздухе до постоянной массы. Выход халкона 9 *г*.

---

[1] Для синтеза можно использовать ацетофенон, полученный в работе «Ацетофенон», стр. 159.

Для получения чистого халкона проводят его перекристаллизацию из 95-процентного этилового спирта (4 *г* на 1 *г* халкона); получают 7 *г* халкона.

Бензальацетофенон (фенилстирилкетон, халкон) — кристаллическое вещество в виде пластинок светло-желтого цвета, растворим в эфире, сероуглероде, бензоле, умеренно растворим в спирте. Температура плавления 58 °С; температура кипения 348 °С; 219 °С (18 *мм рт. ст.*). Молекулярная масса 208,26.

Качественная реакция. *Обнаружение двойной связи в халконе* см. работу «Бензальацетон».

131. 1, 3, 5-Трифенилбензол

$$3\ C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{(H^+)} 1,3,5\text{-}(C_6H_5)_3C_6H_3 + 3H_2O$$

Реактивы. Ацетофенон 28 *мл*, анилин, солянокислый анилин[1], ледяная уксусная кислота, соляная кислота (d—1,18), диэтиловый эфир.

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, снабженную обратным холодильником и термометром (рис. 16), доходящим почти до дна колбы, помещают 28 *мл* ацетофенона, 29 *мл* анилина и 2 *г* солянокислого анилина. Смесь нагревают на масляной бане при температуре 165—170 °С в течение 1 *ч*. Затем заменяют обратный холодильник на нисходящий и, продолжая нагревать реакционную колбу на масляной бане, отгоняют основную массу анилина, примерно 27 *мл*, поддерживая температуру смеси 185—190 °С. В охлажденную до комнатной температуры колбу добавляют 30 *мл* ледяной уксусной кислоты. Заменив нисходящий холодильник на обратный, кипятят реакционную смесь на асбестовой сетке в течение 30 *мин*. Горячий раствор выливают (*под тягой!*) в стакан и охлаждают до комнатной температуры. Затем его помещают в баню с ледяной водой. Выпавший 1,3,5-трифенилбензол отсасывают и перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты. Выход 1,3,5-трифенилбензола около 12 *г*.

1,3,5-Трифенилбензол — твердое вещество, кристаллизуется из эфира в виде бесцветных игл, растворяется в бензоле, плохо растворим в спирте, эфире. Температура плавления 170 °С; d_4^{20} 1,206. Молекулярная масса 306,4.

---

[1] Получение солянокислого анилина см. стр. 234.

132. Коричная кислота (реакция Перкина)

$$C_6H_5-CH{=}O + (CH_3-CO)_2O \xrightarrow{(CH_3-COONa)} C_6H_5-CH{=}CH-COOH + CH_3COOH$$

Реактивы. Бензальдегид 15,2 *мл*, уксусный ангидрид 22,4 *мл*, ацетат натрия безводный[1], карбонат натрия, соляная кислота.

В круглодонную колбу емкостью 150—200 *мл* с обратным холодильником помещают смесь 15,2 *мл* свежеперегнанного бензальдегида, 8,2 *г* безводного ацетата натрия и 22,4 *мл* уксусного ангидрида. Смесь нагревают на сетке при слабом кипении в течение 8 *ч*. В случае прерывания опыта необходимо закрыть верхний конец холодильника хлоркальциевой трубкой во избежание попадания влаги из воздуха. По окончании реакции конденсации горячую смесь переливают в круглодонную колбу емкостью 750 *мл*, добавляют 250 *мл* горячей воды и отгоняют с водяным паром (рис. 33) взятый в избытке бензойный альдегид и образующуюся в процессе реакции уксусную кислоту. Оставшуюся в колбе реакционную смесь нейтрализуют сухим карбонатом натрия и еще горячей фильтруют через складчатый фильтр для отделения маслянистых примесей. Для осаждения коричной кислоты горячий фильтрат подкисляют соляной кислотой до кислой реакции по конго красному и охлаждают. Выпавшую коричную кислоту отсасывают и сушат. Для получения чистой кислоты ее перекристаллизовывают из горячей воды. Выход коричной кислоты около 10 *г*.

Коричная кислота (β-фенилакриловая кислота) существует в *цис*- и *транс*-формах. Обычная *транс*-форма представляет собой бесцветные кристаллы, растворима в эфире, хлороформе, спирте (1 ч. в 4 ч. спирта при 20 °C), малорастворима в воде (1 ч. в 3500 ч. воды при 17 °C). Температура кипения 300 °C; температура плавления 133 °C; d_4^4 1,2475. Молекулярная масса 148,16.

Качественные реакции. 1. *Обнаружение двойной связи.* 0,5 *г* коричной кислоты растворяют в хлороформе и прибавляют раствор брома в хлороформе. Исчезновение окраски брома свидетельствует о наличии двойной связи.

2. В пробирке смешивают 0,5 *г* коричной кислоты с каплей нейтрального 0,5 н. раствора перманганата калия. Отверстие пробирки накрывают фильтровальной бумагой, пропитанной эфирным раствором бензидина. При нагревании реакционной смеси на кипящей водяной бане на фильтровальной бумаге появляется желтое пятно (основание Шиффа).

---

[1] Получение безводного ацетата натрия см. стр. 234.

3. В пробирке растворяют 0,3—0,5 *г* коричной кислоты в разбавленном растворе карбоната натрия и прибавляют немного раствора перманганата калия. Красная окраска раствора переходит в бурую вследствие образования оксида марганца (IV).

133. Коричная кислота

2-й способ получения.

Реактивы. Бензальдегид 10 *мл*, уксусный ангидрид 15 *мл*, соляная кислота (*d*—1,18), карбонат калия прокаленный, гидроксид натрия.

В круглодонную колбу емкостью 200 *мл* с обратным холодильником помещают 10 *мл* свежеперегнанного бензальдегида, 15 *мл* уксусного ангидрида и 7 *г* прокаленного мелко раздробленного карбоната калия. Колбу погружают в предварительно нагретую до 180 °С масляную или песчаную баню и выдерживают 2 *ч* при этой температуре, периодически встряхивая смесь. Затем реакционной смеси дают охладиться до 100 °С (температура бани) и из той же колбы отгоняют с водяным паром (рис. 33) непрореагировавший бензальдегид, предварительно добавив в колбу 140 *мл* 2 н. раствора гидроксида натрия. К остатку в перегонной колбе добавляют активированный уголь и кипятят 10—15 *мин*. Кипящий раствор быстро фильтруют на воронке для горячего фильтрования (воронку для горячего фильтрования нагревают заранее). В охлажденный до комнатной температуры фильтрат добавляют примерно 30 *мл* концентрированной соляной кислоты до кислой реакции по конго. Выпавшие в виде блестящих листочков кристаллы коричной кислоты отсасывают и сушат на воздухе.

Если коричная кислота получилась недостаточно чистая, ее перекристаллизовывают из горячей воды. Выход коричной кислоты около 6 *г*.

Характеристику и качественные реакции коричной кислоты см. стр. 216 «Коричная кислота (реакция Перкина)».

134. 2-Фуранакриловая кислота

$$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}{-}\text{CH{=}O} + (\text{CH}_3{-}\text{C{=}O})_2\text{O} \xrightarrow{(\text{CH}_3\text{COONa})} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}{-}\text{CH{=}CH{-}COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$$

Реактивы. Фурфурол 21 *мл*, уксусный ангидрид 48 *мл*, ацетат натрия безводный [1], соляная кислота (*d*—1,18), карбонат калия безводный.

---

[1] Получение безводного ацетата натрия см. стр. 234.

Получение 2-фуранакриловой кислоты проводится по прописи работы «Коричная кислота (реакция Перкина)» с единственным изменением — нагревание реакционной массы следует проводить в течение 10 *ч* при температуре смеси 150 °С. Выделение 2-фуранакриловой кислоты аналогично выделению коричной кислоты.

2-Фуранакриловая кислота (β-2-фурилакриловая кислота, 2-фуральуксусная кислота) — бесцветное твердое вещество, по внешнему виду напоминающее иглы, растворима в спирте, эфире, уксусной кислоте, бензоле, умеренно растворима в горячей воде, нерастворима в холодной воде, сероуглероде, лигроине. Температура плавления 141 °С, температура кипения 226 °С. Молекулярная масса 138.

Качественная реакция. *Обнаружение двойной связи в 2-фуранакриловой кислоте* (см. стр. 216).

135. Кумарин

$$C_6H_4(OH)-C{\overset{O}{\underset{H}{}}} + (CH_3CO)_2O \longrightarrow C_9H_6O_2 + CH_3COOH + H_2O$$

Реактивы. Салициловый альдегид 12,5 *г*, уксусный ангидрид 30 *мл*, карбонат калия прокаленный, толуол, этиловый спирт.

В трехгорлую колбу емкостью 300 *мл*, снабженную обратным холодильником, термометром и капельной воронкой (рис. 48), помещают 12 *г* прокаленного карбоната калия и 12,5 *г* салицилового альдегида. Затем быстро приливают 30 *мл* уксусного ангидрида. Когда окончится бурная стадия реакции конденсации, обратный холодильник заменяют на нисходящий. Реакционную смесь нагревают на масляной бане до 180—200 °С (термометр в реакционной смеси) и выдерживают при этой температуре 1 *ч*. При этом отгоняется избыток уксусного ангидрида, уксусная кислота и фенилацетат (фенилацетат образуется при ацилировании фенола, который присутствует в качестве примеси в салициловом альдегиде). Содержимому колбы дают остыть до 130—140 °С и затем выливают в пятикратный объем холодной воды. Выпавший кумарин экстрагируют в делительной воронке 50 *мл* толуола. Эфирный слой промывают 2—3 раза водой и затем отгоняют толуол и оставшийся фенилацетат с водяным паром (рис. 33). Остаток в перегонной колбе отфильтровывают, высушивают между листами фильтровальной бумаги и перекристаллизовывают из спирта (10 *г* кумарина на 10 *мл* спирта). Выход 10 *г*.

Кумарин (*о*-кумариновый лактон) — кристаллическое вещество, по внешнему виду представляющее собой ромбики, растворим в спирте, горячей воде, эфире. Температура плавле-

ния 70 °C; температура кипения 291 °C, 148 °C (7 *мм рт. ст.*), d_4^{20} 0,935. Молекулярная масса 146,15.

Качественные реакции. 1. Каплю эфирного раствора кумарина обрабатывают в фарфоровом тигле каплей насыщенного спиртового раствора гидрохлорида гидроксиламина и каплей 0,5 н. спиртового раствора гидроксида калия. Смесь нагревают на пламени до начала выделения пузырьков газа. При этом кумарин переходит в калиевую соль гидроксамовой кислоты. После охлаждения смесь подкисляют 0,5 н. раствором соляной кислоты и добавляют каплю 1-процентного раствора хлорида железа (III). Образующаяся при подкислении свободная гидроксамовая кислота с хлоридом железа (III) дает растворимую внутрикомплексную соль фиолетово-красного цвета.

2. Каплю эфирного раствора кумарина помещают в маленькую пробирку, отверстие которой накрывают кружком фильтровальной бумаги, увлажненной 1 н. раствором гидроксида натрия. Пробирку погружают в горячую воду. Спустя несколько минут фильтровальную бумагу помещают под кварцевую лампу. Вскоре появляется желто-зеленая флуоресценция.

136. Ацетоуксусный эфир

$$4CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5+2Na\rightarrow$$

$$\rightarrow 2CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5+2C_2H_5ONa+H_2$$

Реактивы. Уксусноэтиловый эфир сухой[1] 55,5 *мл*, натрий металлический 5 *г*, уксусная кислота, хлорид натрия, гидрокарбонат натрия.

При работе с уксусноэтиловым эфиром необходимо соблюдать осторожность. Он огнеопасен и образует с воздухом взрывоопасные смеси. Соблюдайте осторожность и при работе с металлическим натрием[2].

В круглодонную колбу емкостью 200 *мл* вставляют двурогий форштосс, соединенный с обратным холодильником, верхний конец которого закрыт хлоркальциевой трубкой. Второе отверстие форштосса закрывают пробкой. В колбу наливают сухой уксусноэтиловый эфир. Через второе отверстие фор-

---

[1] Уксусноэтиловый эфир должен быть свободен от влаги и содержать не более 2% спирта. Обычно он содержит бо́льшие количества спирта, что вызывает слишком бурную реакцию и снижает выход. Купленный эфир следует промыть насыщенным раствором хлорида кальция и высушить прокаленным карбонатом калия.

[2] См. стр. 6.

штосса, приоткрывая пробку, вносят 5 *г* мелко нарезанного металлического натрия[1]. Постепенно начинается слабое выделение водорода, и через некоторое время жидкость умеренно закипает. После того как скорость реакции конденсации несколько замедлится, колбу ставят на предварительно нагретую масляную или песчаную баню, регулируя температуру так, чтобы уксусноэтиловый эфир слабо кипел (температура бани должна быть не выше 100—110 °С). Смесь нагревают 3 *ч*, пока весь натрий не растворится. Если остались кусочки металлического натрия, то в колбу следует прибавить 2—3 *мл* этилового спирта, чтобы перевести натрий в алкоголят. Если в уксусноэтиловом эфире было много влаги, то в конце реакции получается желатинообразная масса (гидроксид натрия). Если же эфир был сухой, то получается прозрачный раствор. Полученный раствор охлаждают до 40—45 °С и добавляют к нему около 30 *мл* 50-процентной уксусной кислоты до кислой реакции по лакмусу. К полученному кислому раствору прибавляют равное по объему количество заранее приготовленного и профильтрованного насыщенного раствора хлорида натрия. Если при этом выпадает осадок, то его следует растворить, прибавляя немного воды и перемешивая раствор. Смесь переносят в делительную воронку, при этом жидкость расслаивается. Если расслаивания не наступает, то смесь экстрагируют 50 *мл* уксусноэтилового эфира. Верхний слой отделяют, промывают небольшим количеством насыщенного на холоде раствора бикарбоната натрия. Затем, осторожно нагревая колбу на асбестовой сетке, отгоняют сначала смесь спирта, уксусной кислоты и воды. Затем температуру несколько повышают (до 95 °С) и отгоняют уксусноэтиловый эфир. Оставшийся ацетоуксусный эфир перегоняют в вакууме. Выход ацетоуксусного эфира 12 *г*.

Температура кипения 79 °С (18 *мм рт. ст.*); 74 °С (14 *мм рт. ст.*).

Ацетоуксусный эфир — бесцветная жидкость с освежающим запахом, плохо растворим в воде, хорошо растворим в спирте, эфире, смешивается с органическими растворителями. Температура кипения 181 °С (с разложением); температура плавления −45° С; d_4^{20} 1,023; n_D^{20} 1,4197.

Качественная реакция. *Обнаружение енольной формы.* Несколько капель ацетоуксусного эфира растворяют в воде и приливают 1—2 капли раствора хлорида железа (III), наблюдают красно-фиолетовое окрашивание. Если к окрашенному раствору прибавить бромную воду, то окраска исчезает,

---

[1] Во избежание окисления натрия его очищают от корки и режут в толстостенной стеклянной чашке (кристаллизаторе) под слоем абсолютного диэтилового эфира, керосина или толуола в вытяжном шкафу, вдали от огня. См. стр. 6.

так как бром реагирует с енольной формой эфира. Однако через некоторое время окрашивание вновь появляется. Это объясняется тем, что свободная енольная форма постепенно образуется из кетонной формы эфира до установления состояния равновесия.

137. Щавелевоуксусный эфир

$$2CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5+2C_2H_5-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5+2Na\rightarrow$$

$$\rightarrow 2C_2H_5-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5+H_2+2C_2H_5ONa$$

Реактивы. Диэтилоксалат 7,5 *г*, сухой уксусноэтиловый эфир[1] 6 *мл*, натрий металлический 12 *г*, абсолютный диэтиловый эфир[2], серная кислота, карбонат натрия, хлорид кальция.

Необходимо при работе с уксусноэтиловым эфиром соблюдать осторожность. Он огнеопасен и образует с воздухом взрывоопасные смеси. Соблюдать осторожность надо и при работе с металлическим натрием[3].

В круглодонную колбу емкостью 100—150 *мл*, снабженную двурогим форштоссом с капельной воронкой и обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой (рис. 16), наливают 40 *мл* абсолютного эфира и вносят осторожно и очень маленькими кусочками 12 *г* тонко нарезанного металлического натрия (*надеть предохранительные очки!*). Затем в колбу помещают 7,5 *г* диэтилоксалата и через капельную воронку медленно, по каплям приливают 6 *мл* сухого уксусноэтилового эфира. Реакция конденсации начинается самопроизвольно. После прибавления всего количества уксусноэтилового эфира реакционную смесь нагревают на водяной бане (температура бани 30 °С) примерно 1—1,5 *ч*, пока не вступит в реакцию весь натрий. Затем реакционную смесь оставляют на ночь. Выделившийся в виде желтой массы натрийщавелевоуксусный эфир отсасывают и промывают на фильтре небольшим количеством сухого эфира. После этого осадок переносят в стакан, смешивают с небольшим количеством воды, прибавляют несколько кусочков льда и подкисляют 10-процентным раствором серной кислоты. Раствор переносят в делительную воронку и 4 раза экстрагируют диэтиловым эфиром порциями по 15, 10, 10 и 10 *мл* соответственно. Затем объединенные эфирные вытяжки промывают 3 *мл* 10-процентного раствора карбоната натрия, 2 раза водой (по 5 *мл* каждый раз) и сушат

---

[1] Приготовление сухого уксусноэтилового эфира см. стр. 219.
[2] Приготовление абсолютного диэтилового эфира см. стр. 60.
[3] См. стр. 6.

хлоридом кальция. Высушенный раствор фильтруют через складчатый фильтр в колбу Кляйзена и отгоняют эфир на водяной бане. Щавелевоуксусный эфир перегоняют в вакууме. Выход щавелевоуксусного эфира около 7 *г*.

Щавелевоуксусный эфир (диэтиловый эфир кетоянтарной кислоты) — бесцветная жидкость, плохо растворим в воде, хорошо в спирте, эфире. Температура кипения 132 °С (24 *мм рт. ст.*); d_4^{20} 1,132; $n_D^{16,6}$ 1,4561. Молекулярная масса 188,18.

Качественная реакция. Наличие енольной формы щавелевоуксусного эфира см. работу «Ацетоуксусный эфир».

138. Бензоилацетон

$$2\,C_6H_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + 2Na + 2C_2H_5{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \rightarrow 2\,C_6H_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + 2C_2H_5ONa + H_2$$

Реактивы. Уксусноэтиловый эфир сухой[1] 20 *мл*, ацетофенон 9,7 *мл*, металлический натрий 2 *г*, абсолютный диэтиловый эфир[2], уксусная кислота.

Необходимо соблюдать осторожность при работе с уксусноэтиловым эфиром. Он огнеопасен и образует с воздухом взрывоопасные смеси. Соблюдать осторожность надо и при работе с металлическим натрием[3].

Круглодонную колбу емкостью 250 *мл* соединяют с обратным холодильником, верхний конец которого закрывают хлоркальциевой трубкой. В колбу наливают раствор 9,7 *мл* ацетофенона и 20 *мл* сухого уксусноэтилового эфира в 60 *мл* абсолютного эфира и постепенно прибавляют 2 *г* тонко нарезанного металлического натрия (надеть предохранительные очки!). Через некоторое время начинается реакция конденсации и смесь закипает. После того как смесь перестанет кипеть, колбу нагревают на кипящей водяной бане в течение 45 *мин*. Затем реакционной массе дают охладиться. Выделившийся натрийбензоилацетон отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре сухим уксусноэтиловым эфиром и отжимают между листами фильтровальной бумаги. Затем натрийбензоилацетон растворяют в 100 *мл* воды, фильтруют и из фильтрата осаждают бензоилацетон, подкисляя раствор уксусной кислотой до кислой реакции при одновременном охлаждении льдом. Выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают водой и сушат в эксикаторе. Выход бензоилацетона около 8 *г*.

Бензоилацетон (1-фенил-1,3-бутандион) — кристаллическое вещество с резким запахом, хорошо растворим в спирте, эфи-

[1] Приготовление сухого уксусноэтилового эфира см. стр. 219.
[2] Приготовление абсолютного диэтилового эфира см. стр. 60.
[3] См. стр. 6.

ре, концентрированной щелочи, летуч. Температура плавления 60° С; температура кипения 261—262 °С; 134—136 °С (16 *мм рт. ст.*); $d_4^{90,5}$ 1,044. Молекулярная масса 162,2.

Качественная реакция. Наличие енольной формы бензоилацетона см .работу «Ацетоуксусный эфир».

139. Бензальанилин

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5CH{=}O \longrightarrow C_6H_5N{=}CH{-}C_6H_5 + H_2O$$

Реактивы. Бензальдегид 10 *мл*, анилин 9 *мл*, этиловый спирт.

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, снабженную мешалкой, вносят 10 *мл* свежеперегнанного бензойного альдегида. Затем при энергичном перемешивании прибавляют 9 *мл* свежеперегнанного анилина. Сразу начинается реакция, протекающая с выделением тепла. По окончании реакции конденсации (прекращение разогревания реакционной смеси) массе дают отстояться в течение 15 *мин*. Затем при хорошем перемешивании ее выливают в стакан, в котором находится 25 *мл* 95-процентного спирта. Раствор сначала оставляют на 10 *мин* при комнатной температуре. Затем в течение 30 *мин* охлаждают ледяной водой. Полученную кристаллическую массу отсасывают и сушат на воздухе. Бензальанилин перекристаллизовывают из 85-процентного спирта. Выход бензальанилина 15 *г*.

Бензальанилин — кристаллическое вещество, из сероуглерода кристаллизуется в виде желтоватых игл, растворим в спирте, эфире, нерастворим в воде. Температура плавления 52 °С; температура кипения 300 °С. Молекулярная масса 181,24.

140. Малахитовый зеленый

$$C_6H_5CHO + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + H_2O$$

При окислении соли лейкооснования получается малахитовый зеленый:

Реактивы. Диметиланилин 5 *г*, бензальдегид 1 *мл*, оксид свинца (IV), хлорид цинка, этиловый спирт, соляная кислота (d—1,18), ледяная уксусная кислота, сульфат натрия, хлорид натрия.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

Получение лейкооснования. *Первый способ.* В круглодонную колбу емкостью 50 *мл* с двурогим форштоссом, снабженным мешалкой и обратным холодильником (рис. 16), помещают 5 *г* свежеперегнанного диметиланилина и 1 *мл* бензальдегида. К смеси приливают раствор серной кислоты (2 *мл* концентрированной серной кислоты и 2 *мл* воды). Реакционную массу кипятят при перемешивании 2 *ч* на масляной бане при температуре бани 150 °С. По окончании реакции конденсации смесь охлаждают, доводят до щелочной реакции раствором гидроксида натрия и отгоняют с водяным паром непрореагировавший диметиланилин. Остаток в перегонной колбе охлаждают, сливают воду с образовавшегося осадка, промывают его несколько раз водой, которую возможно полно отделяют от осадка. Затем осадок переносят в стакан и при нагревании на водяной бане растворяют лейкооснование в спирте. Раствор фильтруют и оставляют на ночь в холодном месте. Выпавшие бесцветные кристаллы лейкооснования отсасывают, промывают спиртом на фильтре и сушат в эксикаторе (или на воздухе между листами фильтровальной бумаги). Если лейкооснование не закристаллизуется, а выделится в виде масла, то следует добавить небольшое количество спирта, подогреть и снова оставить кристаллизоваться. Выход лейкооснования около 4 *г*.

Второй способ. В небольшой фарфоровой чашке нагревают на водяной бане при частом перемешивании смесь свежеперегнанных диметиланилина (5 *г*) и бензальдегида (1 *мл*) с 4 *г* безводного хлорида цинка[1]. После нагревания в течение 4 *ч* полученную вязкую массу обрабатывают 20 *мл* воды, переносят в колбу и отгоняют с водяным паром непрореагировавший диметиланилин. Дальнейшую обработку проводят так же, как описано в первом способе.

[1] Получение безводного хлорида цинка см. стр. 234.

Окисление лейкооснования. Получение красителя. В плоскодонной колбе растворяют 1 *г* полученного лейкооснования в смеси с 90 *мл* воды, 1 *мл* концентрированной соляной кислоты и 0,5 *мл* ледяной уксусной кислоты. Смесь охлаждают до 0 °С (для лучшего охлаждения бросают несколько кусочков льда) и постепенно, при перемешивании вносят в него жидкую кашицу из 0,75 *г* оксида свинца (IV) и 5 *мл* воды. Реакционную смесь энергично помешивают в течение 5 *мин*. Затем прибавляют раствор 1 *г* сульфата натрия в 5 *мл* воды и после отстаивания отфильтровывают выпавший сульфат свинца. К полученному фильтрату прибавляют раствор 1 *г* хлорида цинка в возможно малом количестве воды. Затем прибавляют насыщенный раствор хлорида натрия до полного выделения двойной соли красителя с хлоридом цинка. Полноту осаждения определяют пробой на фильтровальной бумаге — капля раствора должна давать почти бесцветное кольцо вокруг окрашенного пятна. Полученный краситель отсасывают на маленькой воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством насыщенного раствора хлорида натрия, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат. Выход малахитового зеленого около 0,6—0,8 *г*.

Малахитовый зеленый (лейкооснование) — тетраметил-*п*-диаминотрифенилметан — вещество в виде желтоватого масла с зеленой флуоресценцией, нерастворим в воде, растворим в кислотах, этаноле, эфире. Температура плавления 93—94 °С. Молекулярная масса 330,47.

141. Фенолфталеин

+ 2 ⟶ + H_2O

Реактивы. Фталевый ангидрид 2,5 *г*, фенол 5 *г*, серная кислота (*d*—1,84), гидроксид натрия, уксусная кислота, соляная кислота, этиловый спирт, активированный уголь.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В высокий фарфоровой тигель помещают смесь 2,5 *г* фталевого ангидрида и 5 *г* фенола[1] с 1 *мл* концентрированной серной кислоты и нагревают в течение 3 *ч* на масляной или песчаной бане при 125—130 °С (температура не должна под-

[1] См. стр. 7.

ниматься выше 130 °C). Жидкость периодически перемешивают погруженным в нее термометром. По окончании реакции конденсации горячую смесь выливают в стакан с 50 *мл* воды и кипятят до исчезновения запаха фенола (вследствие образования осадка на дне стакана кипение сопровождается сильными толчками). Во избежание разбрызгивания и связанной с этим потерей вещества жидкость нужно все время перемешивать. Раствору дают охладиться, после чего отсасывают на воронке Бюхнера, стараясь по возможности не переносить осадок на фильтр. Осадок, находящийся в стакане и частично на фильтре, промывают 2 раза небольшими порциями холодной воды (декантацией), растворяют в небольшом количестве теплого 5-процентного раствора гидроксида натрия и фильтруют. Темно-красный фильтрат подкисляют уксусной кислотой, прибавляют 1—2 капли соляной кислоты и оставляют на ночь. Выпавший осадок фенолфталеина отфильтровывают и сушат. Выход фенолфталеина около 2 *г*.

Для получения чистого фенолфталеина полученный сырой продукт растворяют при нагревании приблизительно в 10 *мл* спирта, кипятят с активированным углем, горячий раствор отсасывают и промывают осадок горячим спиртом. При охлаждении раствор разбавляют восьмикратным количеством воды при перемешивании, фильтруют, нагревают фильтрат в фарфоровой чашке на водяной бане для удаления значительной части спирта и оставляют стоять в течение 30 *мин*. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход фенолфталеина около 1 *г*.

Фенолфталеин — бесцветное кристаллическое вещество, нерастворим в воде, умеренно растворим в этиловом спирте, растворим в горячем эфире. Молекулярная масса 318,33; температура плавления 261 °C; возгоняется.

Качественная реакция. В пробирке прибавляют к 3 *мл* воды 2 капли 1-процентного спиртового раствора фенолфталеина, появляется слабая муть. При добавлении 1 капли разбавленной щелочи муть исчезает — жидкость окрашивается в малиновый цвет. В избытке щелочи красная окраска исчезает.

142. Флуоресцеин

$$C_6H_4(CO)_2O + 2\,C_6H_4(OH)_2 \longrightarrow C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O$$

Реактивы. Фталевый ангидрид 1,5 *г*, резорцин 2,2 *г*, соляная кислота (d—1,18), хлорид цинка.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В фарфоровой ступке тщательно растирают 1,5 *г* фталевого ангидрида с 2,2 *г* резорцина. Смесь переносят в металлический или фарфоровый тигель и нагревают на песчаной бане до 180 °С (термометр в бане). Когда смесь расплавится, вносят в нее в течение 10 *мин* при помешивании стеклянной палочкой 1 *г* хлорида цинка, предварительно обезвоженного и растертого в порошок[1]. Далее повышают температуру бани до 210 °С и нагревают смесь около 2 *ч*. При этом смесь становится вязкой. Несколько охлажденный сплав измельчают с помощью ножа и переносят в стакан. Остатки сплава, прилипшие к стенкам и дну тигля, переносят также в стакан в несколько приемов с помощью подогретого раствора разбавленной соляной кислоты (20 *мл* воды и 2 *мл* концентрированной соляной кислоты). Затем сплав кипятят в стакане 10 *мин*, непрерывно перемешивая осадок стеклянной палочкой. При этом в раствор переходят невступившие в реакцию исходные вещества и основная соль цинка. Оставшийся в осадке флуоресцеин отфильтровывают, промывают водой до тех пор, пока фильтрат не перестанет показывать кислую реакцию, и сушат на воздухе. Выход флуоресцеина 3,2 *г*.

Флуоресцеин обычно существует в виде желтого аморфного вещества. При нагревании становится кристаллическим; в запаянной трубке температура плавления 314—316 °С; растворим в горячей уксусной кислоте, метиловом спирте, муравьиной кислоте; труднорастворим в воде, спирте, эфире; нерастворим в петролейном эфире. Молекулярная масса 332,31.

Качественная реакция. Несколько крупинок флуоресцеина растворяют в колбочке на 100 *мл* небольшим количеством раствора аммиака и затем разбавляют водой до объема всей колбочки. Наблюдают красивую желто-зеленую флуоресценцию.

143. Эозин

$$+ \; 4Br_2 \longrightarrow \; + \; 4HBr$$

Реактивы. Флуоресцеин 1,65 *г*, бром 1,2 *мл*, этиловый спирт.

---

[1] Получение безводного хлорида цинка см. стр. 234.

Работу проводить в вытяжном шкафу! При работе с бромом соблюдайте осторожность[1]*!*

В маленькую колбу емкостью 50 *мл* вносят 1,65 *г* флуоресцеина, 5 *мл* спирта и при встряхивании в течение примерно 20 *мин* из капельной воронки по каплям приливают 1,2 *мл* брома. После прибавления примерно 0,6 *мл* брома наблюдается растворение флуоресцеина с образованием растворимого в спирте дибромфлуоресцеина. При прибавлении всего количества брома из раствора постепенно выпадает тетрабромфлуоресцеин — эозин. Содержимое колбы оставляют стоять в течение 2 *ч.* Затем осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 3 раза небольшими порциями спирта и сушат. При высушивании осадка в фарфоровой чашке на водяной бане получают эозин, содержащий кристаллизационный спирт. Спирт улетучивается при высушивании в сушильном шкафу (тем. 110 °С). Высушенный эозин взвешивают. Выход эозина около 2 *г.*

Эозин (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин) — кристаллическое вещество в виде красных игл, растворим в спирте, уксусной кислоте, нерастворим в воде. При нагревании разлагается и четкой температуры плавления в обычных условиях не показывает. Молекулярная масса 647,92.

Качественная реакция. В пробирке растворяют несколько крупинок эозина в 2—3 *мл* спирта при слабом нагревании. Затем к раствору прибавляют по каплям разбавленный раствор щелочи. Раствор окрашивается в ярко-красный цвет за счет образования легкорастворимой однонатриевой соли эозина.

144. Хинолин (метод Скраупа)

$$\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2} + C_6H_5NH_2 \xrightarrow[-2H_2O]{(H_2SO_4)} C_6H_4(CHO)CH_2CH_2NH \xrightarrow[-H_2O,\ -H]{C_6H_5NO_2} C_9H_7N$$

Реактивы. Анилин 10,6 *мл*, глицерин 42,5 *г*[2] и серная кислота (*d*—1,84), сульфат железа (II)[3], нитробензол 11 *мл*, гидроксид натрия, нитрит натрия, диэтиловый эфир.

В круглодонную колбу емкостью 0,5—1,0 *л* с обратным холодильником вносят 5 *г* сульфата железа (II) и наливают 42,5 *г* глицерина, 10,6 *мл* свежеперегнанного нитробензола и 11 *мл* концентрированной серной кислоты. Смесь тщательно перемешивают и нагревают на сетке до начала кипения. При появлении в реакционной смеси пузырьков (начало кипения) нагревание немедленно прекращают. Дальнейшая реакция

[1] См. стр. 6.

[2] Глицерин предварительно обезвоживают нагреванием в фарфоровой чашке до 180° С в вытяжном шкафу.

[3] Сульфат железа (II) представляет собой соль состава $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

идет с саморазогреванием. Когда смесь перестанет кипеть, нагревание возобновляют и кипятят ее в течение 2,5 *ч.* Затем смеси дают охладиться примерно до 100 °С и из нее отгоняют с водяным паром (рис. 33) непрореагировавший нитробензол. Перегонку проводят до тех пор, пока в дистиллят не перестанут переходить маслянистые капли. Прекратив перегонку, колбу охлаждают и осторожно вливают в смесь 57 *мл* 40-процентного раствора гидроксида натрия и вновь проводят перегонку с водяным паром, отгоняя весь хинолин и непрореагировавший анилин. Полученный дистиллят подкисляют 14 *мл* концентрированной серной кислоты, охлаждают до 5 °С и приливают 10-процентный раствор нитрита натрия до появления реакции на свободную азотистую кислоту (посинение иодкрахмальной бумажки при нанесении на нее капли смеси [1]). При этом хинолин, как третичное основание, не претерпевает изменений, а анилин диазотируется. Затем реакционную смесь нагревают на водяной бане с целью разложения диазосоединения на фенол и азот. Нагревание проводят до тех пор, пока не прекратится выделение азота из смеси. Полученный раствор подщелачивают концентрированным раствором гидроксида натрия, и выделившийся в свободном состоянии хинолин отгоняют с водяным паром. Дистиллят экстрагируют эфиром, и эфирный раствор сушат кусочками твердого гидроксида натрия. Высушенный эфирный раствор переносят в перегонную колбу и отгоняют эфир на водяной бане. Затем, заменив водяной холодильник на воздушный и нагревая колбу небольшим пламенем горелки, перегоняют хинолин. Выход хинолина около 10 *г.* Хинолин можно перегонять и в вакууме.

Хинолин — бесцветная маслянистая жидкость, обладает своеобразным запахом, малорастворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях; d_4^{20} 1,095; n_D^{20} 1,6280; температура кипения 237,7 °С; 105—110 °С (10 *мм рт. ст.*); температура плавления —15 °С. Молекулярная масса 129,17.

145. 8-Оксихинолин (оксин)

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH) + C_6H_4(NH_2)(OH) \xrightarrow{(H_2SO_4)} C_9H_6N(OH) + 4H_2O$$

Реактивы. *о*-Аминофенол 7,5 *г*, глицерин 21 *г*, серная кислота (*d*—1,84), гидроксид натрия, карбонат натрия, *о*-нитрофенол 5 *г*.

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную двурогим форштоссом с мешалкой и обратным холодильником (рис. 16), помещают 21 *г* глицерина, 5 *г* *о*-нитрофенола, 18 *мл* концентрированной серной кислоты и 7,5 *г* *о*-аминофенола

[1] Получение иодкрахмальной бумажки см. стр. 235.

(*о*-нитрофенол служит окислителем). Реакционную смесь при перемешивании осторожно нагревают на масляной бане до температуры бани 135 °С. Когда начнется бурное кипение реакционной смеси, баню отставляют. При замедлении реакции, примерно через 15 *мин*, колбу нагревают на масляной бане (температура бани 135 °С) при перемешивании в течение 3 *ч*. После некоторого охлаждения реакционной смеси не вошедший в реакцию *о*-нитрофенол отгоняют с водяным паром (рис. 33). Остаток в колбе нейтрализуют сначала твердым гидроксидом натрия, примерно 12,5 *г*, до слабокислой реакции по универсальной индикаторной бумажке, а затем содой (около 5 *г*) до нейтральной реакции. Избытка гидроксида натрия применять не рекомендуется, так как 8-оксихинолин дает с ним соль, не перегоняющуюся с водяным паром. Из нейтрализованной смеси отгоняют с водяным паром 8-оксихинолин. Кристаллы 8-оксихинолина часто осаждаются на стенках холодильника, поэтому рекомендуется время от времени пропускать через него струю пара. Из погона отфильтровывают 8-оксихинолин и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход 8-оксихинолина 8 *г*.

8-Оксихинолин (оксин) — твердое вещество, кристаллизуется из разбавленного спирта в виде призм, растворим в спирте, ацетоне, бензоле, в кислотах и щелочах, нерастворим в холодной воде, эфире. Температура плавления 75 °С; температура кипения 266,6 °С (752 *мм рт. ст.*); возгоняется. Молекулярная масса 145,17.

Качественные реакции. 1. Около 0,2 *г* оксида магния помещают на часовое стеклышко, добавляют каплю водно-спиртового раствора 8-оксихинолина и освещают кварцевой лампой. Наблюдают светло-желтую или бледновато-голубую флуоресценцию.

2. *Образование комплексной соли.* Водный раствор 8-оксихинолина с 2—3-процентным раствором хлорида железа (III) дает зеленое окрашивание.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

146. Хроматографическое разделение смеси азобензола и *о*-нитроанилина на колонке с оксидом алюминия

Стеклянную колонку диаметром 8—10 *мм* и объемом 25—30 *мл* (колонку можно заменить бюреткой соответствующих размеров, снабженной каучуковой трубкой, винтовым зажимом и стеклянным наконечником-носиком) тщательно моют, сушат и закрепляют в штативе. В нижнюю часть колонки помещают тампон из стеклянной ваты, под колонку ставят

приемник — коническую колбочку емкостью 25—50 *мл* (рис. 24). Колонку загружают суспензией из 15 *г* оксида алюминия (марки «для хроматографии») в 40 *мл* растворителя — четыреххлористого углерода. При загрузке важно соблюдать равномерное оседание адсорбента. Причем верхний слой адсорбента должен быть достаточно ровным и плотным, иначе фронт разделяемых веществ будет сильно искажаться. Растворитель должен стекать из колонки со скоростью 15—20 капель в минуту. Если скорость будет падать, то ее следует увеличить, подавая в верхнюю часть колонки сжатый воздух (см. стр. 38). Когда уровень растворителя в колонке опустится до верхнего тампона, в колонку сразу, не прерывая опыта, заливают раствор разделяющейся смеси 0,1—0,2 *г* азобензола и *о*-нитроанилина (1 : 1) в 15 *мл* четыреххлористого углерода. Эту смесь готовят заранее.

Смесь следует наливать в колонку постепенно, с одновременным скапыванием ее в приемник, регулируют скорость — 15—20 капель в минуту. При пропускании разделяющейся смеси на слое адсорбента в колонке появляются две окрашенные зоны: нижняя — светло-желтая (азобензол) и верхняя — темно-желтая (*о*-нитроанилин). Прекратить стекание смеси из колонки следует сразу, как только его уровень достигнет верхнего тампона. Далее проводят операцию смывания органических веществ с адсорбента. Для этого сначала пропускают порциями, по 5 *мл* четыреххлористого углерода (общий объем 30—35 *мл*). Тщательно следя за движением окрашенного слоя в колонке, в приемник собирают окрашенный в светло-желтый цвет раствор азобензола в четыреххлористом углероде. Когда из колонки начнет поступать бесцветная жидкость, приемник заменяют и дают уровню раствора опуститься до верхнего тампона. Затем в колонку наливают порциями, по 5 *мл* диэтиловый эфир для вымывания *о*-нитроанилина (общий объем около 40 *мл*). Оба элюата (раствор азобензола в четыреххлористом углероде и раствор *о*-нитроанилина в диэтиловом эфире), не смешивая, помещают в небольшие колбочки Вюрца и при слабом нагревании на водяной бане производят отгонку в вакууме при комнатной температуре (рис. 35) до объема 2—3 *мл* каждого.

Затем определяют массу выделенных веществ и их температуры плавления. Температура плавления азобензола 68 °С. Температура плавления *о*-нитроанилина 71 °С.

147. Хроматографическое разделение 2,4-динитрофенилгидразонов в тонком незакрепленном слое оксида алюминия

При выполнении задачи по хроматографическому разделению 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ) заранее приготов-

Таблица 16

Значения 2,4-динитрофенилгидразонов в смеси циклогексанхлороформ-нитробензол (12 : 3 : 1) при применении оксида алюминия III степени активности

Карбонильные соединения	Rf	Температура плавления, °С
Бензальдегид	0,20	237
Циклогексанон	0,36	162
Ацетон	0,40	126
Ацетофенон	0,42	249
Бутирон	0,56	75

ляют растворы 2,4-динитрофенилгидразонов бензальдегида, бутирона, ацетона, ацетофенона, циклогексанона в хлороформе (0,2—0,3 *г* каждого 2,4-динитрофенилгидразонов на 50 *мл* хлороформа)[1]. Приготовленные растворы помещают в склянки с хорошо притертыми пробками с надписью данного вещества. Эти растворы в дальнейшем служат «свидетелями» для определения состава контрольной задачи, полученной от преподавателя.

В качестве контрольных задач служат бинарные смеси 2,4-динитрофенилгидразонов карбонильных соединений: бензальдегида и бутирона; бензальдегида и ацетона; бензальдегида и ацетофенона; бензальдегида и циклогексанона; циклогексанона и бутирона, приготовленные той же концентрации как и «свидетели».

На стеклянную пластинку насыпают слой оксида алюминия II—III степени активности (стр. 36) и на стартовую линию наносят с помощью капилляров по капле растворы стандартных ДНФГ («свидетели») в хлороформе и в двух местах — раствор смеси ДНФГ, полученный от преподавателя. Для нанесения каждого раствора следует пользоваться отдельным капилляром. Площадь пятен, нанесенных на стеклянную пластинку, должна быть минимальной, а количество нанесенного ДНФГ не должно превышать 0,5—1,0 *мкг* (10^{-6} *г*).

В кювету наливают тройную смесь растворителей: циклогексанона, хлороформа, нитробензола в соотношении 12 : 3 : 1 по объему. Причем высота слоя этой смеси в кювете не должна превышать 1,5 *см*. Подготовленную пластинку ставят с осторожностью (избегая ударов ее о стенки кюветы) в наклонном положении в кювету со смесью растворителей. Затем кювету помещают в эксикатор, который закрывают пришлифованной крышкой.

После того как растворитель поднимется почти до верха пластинки, ее вынимают и измеряют длину пробега пятен и фронта растворителя. Положение пятен на хроматограмме можно отметить, обводя их иглой. Если же они видны плохо,

---

[1] Растворы 2,4-динитрофенилгидразонов лаборант приготовляет заранее.

то пластинку высушивают на воздухе в течение 10—15 *мин.* Из полученных данных определяют значения

$$R_f = \frac{\text{длина пробега пятна}}{\text{длина пробега фронта растворителя}}$$

для стандартных ДНФГ и каждого компонента контрольной смеси. Примерные значения ДНФГ при применении оксида алюминия III степени активности, а также температура плавления ДНФГ приведены в таблице 16.

Приведенные в таблице значения R_f могут заметно меняться в зависимости от активности оксида алюминия и качества растворителей, поэтому полученные данные могут дать возможность сделать лишь предварительный вывод о составе смеси. Учитывая близкие значения R_f ДНФГ циклогексанона, ацетона и ацетофенона, не рекомендуется в качестве контрольных задач давать бинарные смеси этих веществ.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Получение хлороводорода

В колбу Вюрца емкостью 200 *мл* помещают 50 *г* хлорида натрия и 10 *мл* концентрированной соляной кислоты. В капельную воронку, соединенную с колбой Вюрца, наливают 110 мл концентрированной серной кислоты и по каплям приливают ее в реакционную колбу. Если ток хлороводорода окажется слабым, колбу нагревают на сетке. Колбу Вюрца соединяют с двумя промывными склянками: в первую наливают концентрированную серную кислоту (для высушивания хлороводорода), вторую, непосредственно соединенную с реакционной колбой, оставляют пустой — она предохраняет от засасывания реакционной смеси в серную кислоту.

2. Очистка красного фосфора

Красный фосфор промывают водой и высушивают в эксикаторе над серной кислотой.

3. Получение меди

10 *г* пятиводного сульфата меди растворяют в 35 *мл* горячей воды, к которой прибавлено 2—3 капли концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствора до комнатной температуры к нему при перемешивании постепенно добавляют около 4 *г* цинковой пыли до полного обесцвечивания раствора. Выпавшую медь промывают декантацией водой. Затем к осадку добавляют 5-процентной серной кислоты для удаления избытка цинка и перемешивают его до тех пор, пока не прекратится выделение водорода. Порошкообразную смесь красного цвета отфильтровывают, промывают водой и сохраняют под водой в хорошо закупоренной колбочке. Перед употреблением ее высушивают последовательным промыванием спиртом и диэтиловым эфиром.

4. Получение хлорида меди (I)

Приготовление медного катализатора для реакций получения ароматических хлоридов, бромидов по Зандмейеру. В круглодонной колбе растворяют при нагревании 1 *моль* сульфата меди (с учетом содержания кристаллизационной воды) в 800 *мл* воды. К раствору прибавляют 1,5 *моль* хлорида натрия (для получения хлоридов) или бромида натрия (для получения бромидов). К смеси медленно, при перемешивании добавляют раствор 0,5 *моль* сульфата натрия в 200 *мл* воды. Смеси дают охладиться, промывают осадок декантацией водой и растворяют его в 400 *мл* концентрированной соляной (соответственно бромоводородной) кислоты. Полученный раствор хранят в хорошо закрытой склянке, так как соль меди (I) чувствительна к кислороду воздуха.

5. Приготовление нитрита серебра

В конической колбе емкостью 250 *мл* растворяют 11,4 *г* нитрита натрия в 40 *мл* воды и постепенно прибавляют к нему при энергичном помешивании стеклянной палочкой раствор 25,5 *г* нитрата серебра в 75 *мл* воды. Реакционную смесь оставляют на 1 *ч* в темном месте. Затем выпавший желтый осадок отсасывают на воронке Бюхнера. Осадок с фильтра переносят в стакан, суспендируют в 40 *мл* воды и снова отфильтровывают (операцию промывки повторяют 3 раза). Затем осадок отжимают на фильтре и сушат до постоянной массы в вакуум-эксикаторе над гидроксидом калия. Получают 19 *г* нитрита серебра.

6. Получение безводной щавелевой кислоты

Кристаллическую щавелевую кислоту растирают в порошок, помещают тонким слоем в фарфоровую чашку и высушивают в течение нескольких часов в сушильном шкафу при 95° С.

7. Получение безводного хлорида цинка

В фарфоровой чашке нагревают на голом огне около 4 *г* хлорида цинка (продажный продукт). После непродолжительного нагревания чашке дают охладиться. Застывший хлорид цинка вынимают, быстро измельчают и отвешивают необходимое количество.

8. Получение безводного ацетата натрия

Кристаллический ацетат натрия помещают в никелевую чашку (небольшие количества можно плавить и в фарфоровой чашке) и нагревают на асбестовой сетке. Сначала соль плавится. После испарения большей части кристаллизационной воды соль застывает. Усиливая нагревание, соль снова доводят до плавления. Перегревать расплавленную соль не следует во избежание ее разложения с выделением ацетона и обугливания. Расплавленную массу выливают на металлическую пластинку с загнутыми краями, дают застыть и еще теплой быстро измельчают в фарфоровой ступке. Хранить безводный ацетат натрия следует в банке с плотно закрывающейся пробкой. При длительном хранении соль снова поглощает воду, поэтому для реакции нужно пользоваться только свежеприготовленной.

9. Получение солянокислого анилина

В стакан емкостью 200 *мл* наливают 10 *мл* анилина и постепенно при помешивании стеклянной палочкой добавляют 25 *мл* концентрированной соляной кислоты. Смесь охлаждают в бане со льдом до образования густой

пасты. Затем приливают в смесь 15 *мл* диэтилового эфира, размешивают и тщательно отсасывают солянокислый анилин; на фильтре его промывают 15 *мл* эфира и сушат на воздухе.

10. Получение солянокислого раствора 2,4-динитрофенилгидразина

2 *г* 2,4-динитрофенилгидразина растворяют при нагревании на водяной бане в 500 *мл* 4 н. соляной кислоты, доводят объем раствора до 1 *л*, охлаждают и фильтруют.

11. Приготовление иодкрахмальной бумажки

0,5 *г* крахмала перемешивают со 100 *мл* воды до образования клейстера и прибавляют 1 *г* иодида калия. Полученным раствором пропитывают полоски фильтровальной бумаги шириной 4—5 *мм*. После высушивания их снова режут на полоски шириной около 8 *мм*, длиной 4—5 *см* и хранят в банке с плотно закрытой пробкой.

Таблица 1

Плотность растворов сильных кислот

Плотность при d_4^{15}	Проценты по массе			Плотность при d_4^{15}	Проценты по массе			Плотность при d_4^{15}	Проценты по массе		
	HCl	HNO_3	H_2SO_4		HCl	HNO_3	H_2SO_4		HCl	HNO_3	H_2SO_4
1,00	0,16	0,10	0,09	1,30		47,49	39,19	1,60			68,51
1,01	2,14	1,90	1,57	1,31		49,07	40,35	1,61			69,43
1,02	4,13	3,70	3,03	1,32		50,71	41,50	1,62			70,32
1,03	6,15	5,50	4,49	1,33		52,37	42,66	1,63			71,16
1,04	9,16	7,26	5,96	1,34		54,07	43,74	1,64			71,99
1,05	10,17	9,99	7,37	1,35		55,79	44,82	1,65			72,82
1,06	12,18	10,68	8,77	1,36		57,57	45,88	1,66			73,64
1,07	14,17	12,33	10,19	1,37		59,39	46,94	1,67			74,51
1,08	16,15	13,95	11,60	1,38		61,27	48,03	1,68			75,42
1,09	18,11	15,53	12,99	1,39		63,23	49,06	1,69			76,30
1,10	20,01	17,11	14,35	1,40		65,30	50,11	1,70			77,17
1,11	21,92	18,67	15,71	1,41		67,50	51,15	1,71			78,04
1,12	23,82	20,23	17,01	1,42		69,80	52,15	1,72			78,92
1,13	25,75	21,77	18,31	1,43		72,17	53,11	1,73			79,80
1,14	27,66	23,31	19,61	1,44		74,68	54,07	1,74			80,68
1,15	29,57	24,84	20,91	1,45		77,28	55,03	1,75			81,56
1,16	31,52	26,36	22,19	1,46		79,98	55,97	1,76			82,44
1,17	33,46	27,80	23,47	1,47		82,90	56,90	1,77			83,51
1,18	35,39	29,38	24,76	1,48		86,05	57,83	1,78			84,50
1,19	37,23	30,88	26,04	1,49		89,60	58,74	1,79			85,70
1,20	39,11	32,36	27,32	1,50		94,09	59,70	1,80			86,92
1,21		33,82	28,58	1,51		98,10	60,65	1,81			88,30
1,22		35,28	29,84	1,52		99,67	61,59	1,82			90,05
1,23		36,78	31,11	1,53			62,53	1,83			92,10
1,24		38,29	32,28	1,54			63,43	1,84			95,60
1,25		39,82	33,43	1,55			64,26	1,841			96,38
1,26		41,34	34,57	1,56			65,08	1,841			97,70
1,27		42,87	35,71	1,57			65,90	1,840			99,20
1,28		44,41	36,87	1,58			66,71	1,839			99,70
1,29		45,95	38,03	1,59			67,59				

Таблица 2

Плотность растворов гидроксида натрия (при 15° C)

Плотность	Процентное содержание гидроксида натрия	Количество граммов гидроксида натрия в 1 л	Плотность	Процентное содержание гидроксида натрия	Количество граммов гидроксида натрия в 1 л	Плотность	Процентное содержание гидроксида натрия	Количество граммов гидроксида натрия в 1 л
1,01	0,85	8,7	1,19	16,91	202,2	1,37	33,73	462,1
1,02	1,70	17,3	1,20	17,81	213,7	1,38	34,70	479,2
1,03	2,57	26,4	1,21	18,71	226,4	1,39	35,70	495,6
1,04	3,46	36,1	1,22	19,65	239,7	1,40	36,68	512,6
1,05	4,35	45,5	1,23	20,54	252,6	1,41	37,65	530,9
1,06	5,23	55,0	1,24	21,23	265,7	1,42	38,68	549,4
1,07	6,10	65,0	1,25	22,34	279,5	1,43	39,69	567,2
1,08	6,95	75,5	1,26	23,22	292,8	1,44	40,71	584,7
1,09	7,88	86,0	1,27	24,16	306,5	1,45	41,76	604,8
1,10	8,78	96,6	1,28	25,03	320,6	1,46	42,77	623,8
1,11	9,65	108,5	1,29	25,95	335,0	1,47	43,81	644,0
1,12	10,58	119,2	1,30	26,83	349,0	1,48	44,85	664,5
1,13	11,50	130,0	1,31	27,48	364,7	1,49	45,87	684,0
1,14	12,40	142,0	1,32	28,83	380,6	1,50	46,92	704,0
1,15	13,20	153,5	1,33	29,80	397,0	1,51	47,96	724,5
1,16	14,20	165,2	1,34	30,78	413,0	1,52	49,02	745,4
1,17	15,10	176,3	1,35	31,79	429,3	1,53	50,10	766,5
1,18	16,00	188,8	1,36	32,75	446,0			

Таблица 3

Характеристика частоты в ИК-спектрах

Группа	Волновое число, $см^{-1}$
O—H неассоциированная (в спиртах, фенолах, карбоновых кислотах)	3500—3650
NH_2 свободная (в первичных аминах)	3408—3500
>NH свободная (во вторичных аминах)	3300—3500
NH_2, NH ассоциированные	3100—3400
=C—H (в алкенах и ароматических углеводородах)	3000—3100
$-\underset{\mid}{\overset{\mid}{C}}-H$ (в алканах, алкильных группах)	2700—3000
—C≡N (в нитрилах)	2210—2260
>C=O (в альдегидах, кетонах, кислотах и их производных)	1630—1800
>C=C< (в алкенах и ароматических углеводородах)	1590—1680
$-NO_2$ (в нитросоединениях)	1500—1600
$-\underset{\mid}{\overset{\mid}{C}}-Cl$ (в органических соединениях хлора)	600—780
$-\underset{\mid}{\overset{\mid}{C}}-Br$ (в органических соединениях брома)	<750
Замещенные бензольные кольца:	730—770
монозамещенные	690—710
орто-дизамещенные	735—770

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ МЕТОДЫ РАБОТЫ

СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Практикум по органическому синтезу

Редактор *Т. В. Вертоградова*
Художественный редактор *Г. А. Жегин*
Технический редактор *М. М. Широкова*
Корректор *Н. М. Данковцева*

Сдано в набор 20/XII 1973 г. Подписано к печати 30/VIII 1974 г. 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 2. Печ. л. 15,00. Уч.-изд. л. 15,66. Тираж 26 тыс. экз. А-11563.

Заказ № 5834.

Издательство «Просвещение» Государственного комитета Совета Министров РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41

Отпечатано с матриц Смоленской типографии им. Смирнова в областной типографии управления издательств, полиграфии и книжной торговли Ивановского облисполкома, г. Иваново-8, ул. Типографская, 6.

Цена без переплёта 44 коп.; переплёт 10 коп.

Цена 54 коп.

